N° d'ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Hans LAMI

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE LA FORMATION D'EXCIMERES DANS LES SCINTILLATEURS LIQUIDES

DEUXIÈME THÈSE

L'effet Josephon

Soutenues le 29 mars 1968 devant la Commission d'Examen

MM. S. NIKITINE Président
A. COCHE Examinateur
G. WEILL »
G. LAUSTRIAT Membre invité
S. ELKOMOSS »

N° d'ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Hans LAMI

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE LA FORMATION D'EXCIMERES DANS LES SCINTILLATEURS LIQUIDES

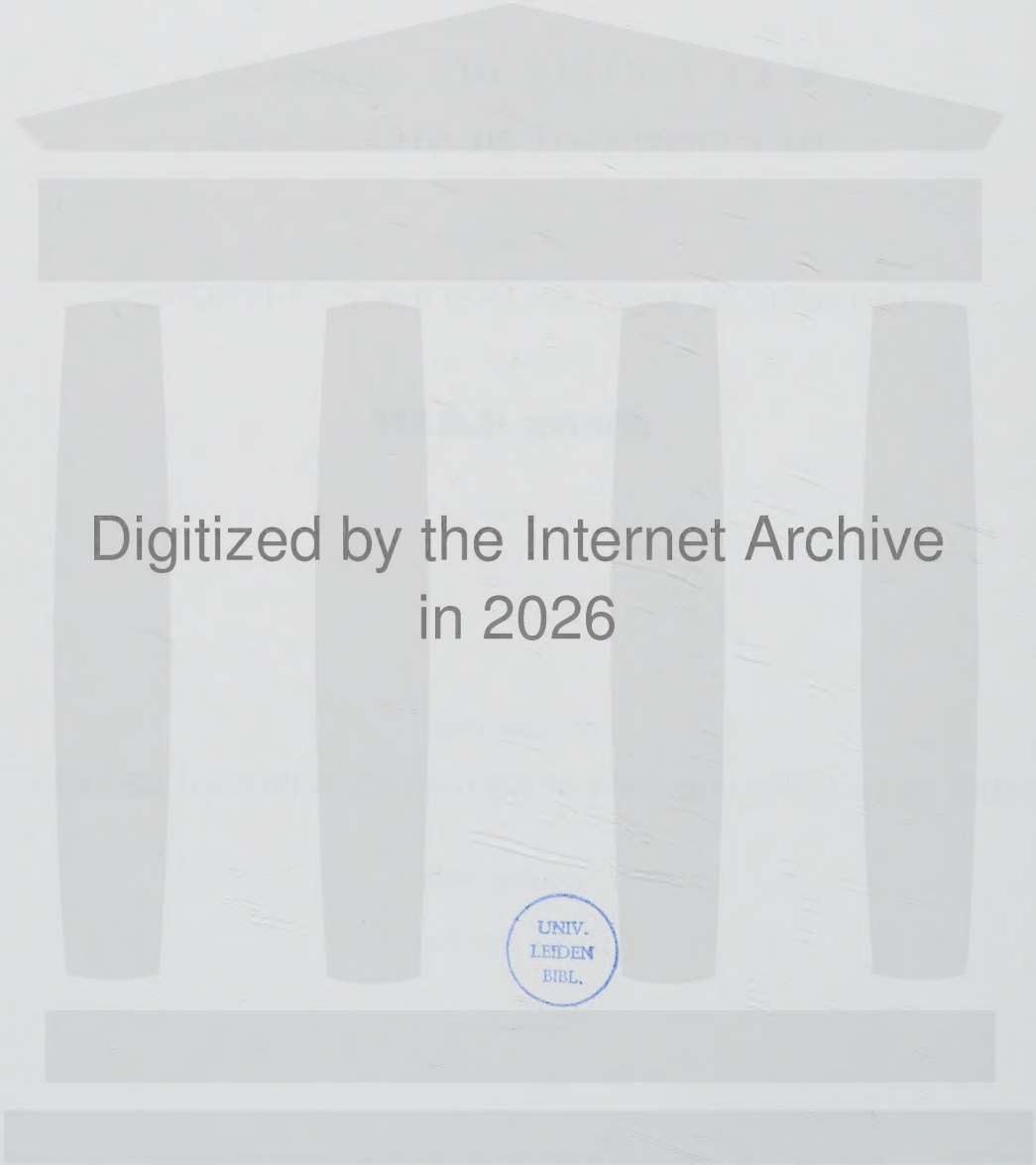
DEUXIÈME THÈSE

L'effet Josephon

Soutenues le 29 mars 1968 devant la Commission d'Examen

MM. S. NIKITINE Président
A. COCHE Examinateur
G. WEILL »
G. LAUSTRIAT Membre invité
S. ELKOMOSS »

Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41552712_0016

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A.KIRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, G.MILLOT

Professeurs Honoraires : P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN, G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, , Mlle S. GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H. VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférence Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE.....	T.	Biologie végétale
A.ROUSSEL.....	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER.....	T.	Chimie générale
J.RÖTHE.....	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A.MAILLARD.....	T.	Physicochimie du Pétrole
S.GORODETZKY.....	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN.....	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE.....	T.	Chimie Physique
R.LOMBARD.....	T.	Chimie organique
Mlle M.PEREY.....	T.	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY.....	T.	Biologie générale
H.BENOIT.....	T.	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER.....	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G.MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET.....	T.T.P.	Physique du Globe
H.SAUCIER.....	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER.....	T.	Chimie minérale
Mlle A.GAGNIEU.....	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE.....	T.	Physique générale
F.STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B.WURTZ.....	T.T.P.	Chimie biologique
J.BRENET.....	T.	Electrochimie

G.OURISSON	T.T.P.	Chimie
A.COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF	T.	Physique générale
J.FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG	T.	Physique
J.P.LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A.DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R.ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A.ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH	T.	Microbiologie
A.SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J.COGNE	T.T.P.	Géologie
A.FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	T.T.P.	Physique
P.MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.EBEL	T.	Chimie biologique
J.PARROD	T.T.P.	Chimie
R.WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D.MAGNAC	T.T.P.	Physique
M.DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P.ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D.BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M.ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E.DANIEL	T.	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	T.	Physique
J.GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P.CARTIER	T.	Mathématiques
G.REEB	T.	Topologie
F.NORGUET	T.	Analyse supérieure
R.CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J.WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M.BRINI	P.S.C.	Chimie
G.PERNY	P.S.C.	Physique
R.BARO	P.S.C.	Physique
H.DURANTON	P.S.C.	Botanique
R.WEISS	T.T.P.	Chimie
P.FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J.LERAY	P.S.C.	Physique
J.P.SCHWING	P.S.C.	Chimie
M.SIESKING	P.S.C.	Physique
G.MONSONEGO	T.	Physique théorique
P.GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C.WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymeres industriels

P.A.MEYER.....T.T.P. Mathématiques
G.WEILL.....P.S.C. Physique
J.M.BLOCH.....T. Chimie
A.CLAUSS.....P.S.C. Chimie
E.FOLLENIUS.....P.S.C. Zoologie
J.LUCAS.....P.S.C. Géologie
G.GLAESER.....T. Mathématiques
J.J.THIEBOLD.....P.S.C. Biologie animale

Professeurs Associés :

S.R.DE GROOT.....Physique

R.MARCHESSAULT.....Physicochimie macromoléculaire
G.LUMER.....Mathématiques
R.MORIARTY.....Chimie organique
J.AUSLANDER.....Physique corpusculaire

Maîtres de Conférence :

H.DANAN.....Physique
Mme WINTER Ch.....Physique
J.P.EBERHART.....Minéralogie
Mme D.CAGNIANT.....Chimie
X.FERNIQUE.....Mathématiques
J.STREITH.....Chimie
J.H.WEIL.....Chimie biologique
F.GAUTIER.....Physique propédeutique
G.SUTTER.....Physique électronique
D.FOATA.....Mathématiques
J.L.VERDIER.....Mathématiques
J.M.LEHN.....Chimie
Cl.ROBERT.....Physique
Mr.LACROUTE.....Biologie végétale
M.GOUNOT.....Botanique
J.PRADINES.....Mathématiques
A.GIRARDIE.....Biologie animale
F.BECKER.....Physique mathématique
J.DEHAND.....Chimie minérale
Cl.GODBILLON.....Mathématiques
M.KAROUBI.....Mathématiques
A.MIGNOT.....Mathématiques appliquées

Maîtres de conférences Associés :

V.AVANTSSIAN..... Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

Ce travail a été effectué au Département de Physique des Rayonnements et d'Electronique Nucléaire du Centre de Recherches Nucléaires de Strasbourg.

Je prie Monsieur le Professeur A.COCHE, Directeur du Département, qui a bien voulu m'accueillir au Laboratoire, de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime mes sentiments très reconnaissants à Monsieur le Professeur G.LAUSTRIAT qui a inspiré et dirigé cette thèse et dont les conseils m'ont été indispensables tout au long de mon travail.

Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur NIKITINE, ainsi que Monsieur le Professeur WEILL et Monsieur ELKOMOSS, Maître de Recherches au C.N.R.S., d'avoir bien voulu participer au Jury chargé de juger mon travail.

Enfin j'adresse mes remerciements à tous mes amis du Laboratoire, ainsi qu'à Madame CHELY et à Messieurs BERSUDER et FRITZ qui se sont chargés de la présentation matérielle de ce mémoire.

A ma femme

A mes enfants

A mes parents

I N T R O D U C T I O N

En 1954, au cours d'une étude de la luminescence du pyrène dissous dans le benzène, FORSTER et KASPER [1] constatèrent que la composition spectrale de l'émission lumineuse n'était pas indépendante de la concentration. L'intensité de la fluorescence violette observée, par ces auteurs, aux faibles teneurs en soluté diminuait progressivement pour des concentrations croissantes, en même temps qu'apparaissait une émission nouvelle décalée par rapport à la précédente vers les grandes longueurs d'onde.

Un phénomène analogue avait déjà été mis en évidence avec des colorants du type cyanine [2], mais il était dû à une polymérisation de la substance dissoute. Dans le cas du pyrène, aucune modification du spectre d'absorption n'accompagnait l'effet observé : celui-ci ne devait donc pas être attribué à une réaction photochimique, mais à un processus résultant d'une interaction entre molécules excitée et à l'état fondamental. Pour l'interpréter, FORSTER et KASPER furent ainsi conduits à proposer la formation, lors de rencontres entre

deux molécules (dont l'une se trouve à l'état excité), de dimères qui se dissocient après désactivation et dont l'énergie d'excitation est inférieure à celle des molécules isolées (ce qui explique le décalage de l'émission vers les grandes longueurs d'onde).

Ces espèces transitoires ont été, à la suite d'une suggestion de STEVENS [3], désignées sous le nom d'excimères, afin de les distinguer des dimères stables existant à l'état fondamental. Leur formation a été mise en évidence dans le cas de nombreuses autres substances aromatiques : benzène [4], naphtalène [5], benzanthracène [6], etc.... D'une manière générale leur rendement quantique d'émission et leur durée de vie sont différents de ceux du monomère correspondant, ce qui se traduit notamment par l'apparition d'une seconde composante dans la courbe de déclin de la fluorescence.

Parmi les nombreux travaux consacrés aux excimères, il convient de citer plus particulièrement ceux de FORSTER [7] et de BIRKS [6,8-16], qui ont pu montrer que les effets observés pouvaient s'interpréter à l'aide d'un ensemble de réactions que l'on peut représenter schématiquement de la manière suivante :

$$M + M^* \rightleftharpoons D^*$$

$$M^* \longrightarrow M + h\nu$$

$$M^* \longrightarrow M$$

$$D^* \longrightarrow 2M + h\nu'$$

$$D^* \longrightarrow 2M$$

où M et M^* désignent le monomère respectivement à l'état fondamental et à l'état excité et D^* de l'excimère.

L'étude des effets de la température et de la concentration sur l'intensité et la durée moyenne de l'émission de fluorescence a permis de déterminer un grand nombre de paramètres caractéristiques des excimères, notamment les constantes de vitesses de formation et de dissociation [13] et leurs énergies de liaison [16] qui sont de l'ordre de quelques dixièmes d'électron-volt.

En ce qui concerne la nature des forces de liaison, par contre, nos connaissances sont encore incomplètes. Divers modèles théoriques, rapidement infirmés par l'expérience, ont été successivement proposés : celui de HOITJINK [17] et FÖRSTER[7] qui attribuaient la cohésion des deux molécules à un phénomène de résonance quantique et celui de FERGUSON [18] qui postulait la formation d'un complexe par transfert de charge. La théorie la plus récente résulte des travaux de plusieurs auteurs : KONIJNENBERG [19], TANAKA [20] et AZUMI[21-26] ; elle fait appel à une interaction configurationnelle entre un état excitonique moléculaire où l'énergie d'excitation se trouve délocalisée sur l'ensemble des deux molécules, et un état résonant de transfert de charge ("charge resonance state") dans lequel un électron est échangé entre les deux molécules. Ce modèle a notamment per-

mis de rendre compte, avec succès, du décalage entre les spectres d'émission du monomère et de l'excimère dans le cas du naphtalène, du pyrène, du perylène et du méthyl-anthracène.

Le but de notre travail était d'étudier la formation d'excimères dans les scintillateurs liquides. Rappelons que ces solutions, utilisées pour la détection des particules, comportent généralement un soluté fluorescent dissous dans un solvant aromatique (benzène, toluène,...). Leur luminescence est induite par des particules chargées qui provoquent l'excitation des molécules de solvant, lesquelles transfèrent leur énergie au soluté. Ce dernier émet alors sa propre radiation de fluorescence [27].

Les premiers travaux dans ce domaine sont ceux de BERLMAN [28], qui a mis en évidence la formation d'excimères dans des solutions de diphényl-2,5 oxazole-1,3 (PPO) et d'YGUERABIDE [29]. Ce dernier auteur a essentiellement étudié les variations de la composition spectrale et des constantes de déclin de la fluorescence de PPO en fonction de la concentration. Il a de cette manière pu déterminer la plupart des constantes de vitesse des réactions que comporte le schéma cinétique proposé par FÖRSTER.

Nous avons repris et complété cette étude, en l'étendant à sept autres molécules appartenant à deux séries chimiques différentes, mais voisines (oxazole et oxadiazole) et en effec-

tuant des mesures à différentes températures. Nous avons ainsi pu montrer que la formation d'excimères n'était pas une propriété générale des composés de ce type et déterminer l'énergie de liaison des dimères ainsi que celles d'activation des réactions envisagées plus haut. De plus, ces résultats expérimentaux, portant sur des composés de comportements différents vis-à-vis de la dimérisation, nous ont permis de vérifier de manière précise le modèle théorique faisant appel à l'interaction de configuration.

Nous commencerons l'exposé de ce travail par une description des diverses méthodes et des dispositifs utilisés. Le second chapitre sera consacré aux propriétés spectrales qui caractérisent les solutions diluées et concentrées. Les résultats obtenus seront ensuite interprétés à l'aide d'un schéma cinétique (chapitre III), ce qui permettra d'évaluer différentes grandeurs caractéristiques des excimères (constantes cinétiques de formation et de dissociation, énergies de liaison,...) Dans un quatrième chapitre, après un bref rappel des méthodes utilisées pour calculer les fonctions d'onde moléculaires, nous appliquerons ces méthodes aux molécules étudiées pour examiner enfin (chapitre V), si le modèle théorique de KONIJNENBERG rend compte des résultats expérimentaux obtenus précédemment.

C H A P I T R E I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La formation d'excimères se traduisant exclusivement par une modification des propriétés de luminescence, son étude expérimentale consiste à déterminer les variations, en fonction de la concentration et de la température, des diverses caractéristiques de la fluorescence : composition spectrale, rendement quantique (nombre de photons émis par photon absorbé), et loi de déclin.

Cette dernière est généralement de la forme :

$$I = I_o \, e^{-t/\tau}$$

où τ désigne la durée moyenne d'émission. En présence d'excimères, cependant, on observe une seconde composante exponentielle dans la courbe de décroissance de l'intensité, laquelle est alors décrite par l'expression :

$$I = I_o(e^{-t/\tau_1} + k\, e^{-t/\tau_2})$$

Les constantes de temps τ_1 et τ_2 pouvant s'exprimer, comme nous le verrons plus loin, en fonction des constantes cinétiques des divers processus intervenant dans la formation d'excimères, il importait d'analyser les courbes de déclin afin d'évaluer ces deux grandeurs.

Par ailleurs, le modèle théorique de KONIJNENBERG que nous nous proposons de vérifier, fait appel à des états ionique et excitonique, dont les énergies dépendent respectivement du potentiel d'ionisation et du moment μ de la transition $S_o \longrightarrow S_1$ des molécules considérées. Nous avons ainsi été amenés à mesurer ces grandeurs, à l'aide de méthodes spectrophotométriques qui seront décrites plus loin. Cependant, la valeur de μ obtenue à partir du spectre d'absorption est erronée lorsque plusieurs bandes se recouvrent, puisque l'intégrale $\int \varepsilon(\bar{\nu})d\bar{\nu}$ - à laquelle le carré du moment μ est proportionnel - ne doit être étendue qu'à la première bande. Pour déterminer avec précision le contour de celle-ci, nous avons mis à profit le fait que le taux de polarisation p de la fluorescence dépend de la longueur d'onde λ de la radiation excitatrice. D'une manière plus précise, la valeur de p , constante lorsque λ correspond à une même bande d'absorption, varie nettement, en général, dès que la transition conduit à un état excité différent. Pour mesurer le taux de polarisation, nous avons mis au point un dispositif analogue à celui déjà décrit par WEBER (36).

Avant d'exposer en détail ces diverses techniques, nous donnerons quelques indications sur la préparation des solutions.

1) PURIFICATION DES PRODUITS ET PREPARATION DES SOLUTIONS

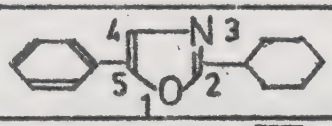
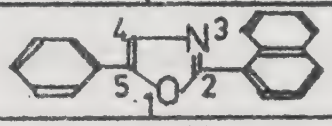
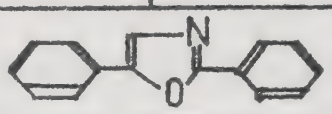
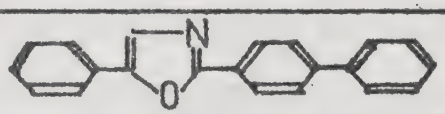
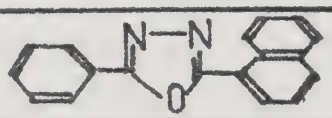
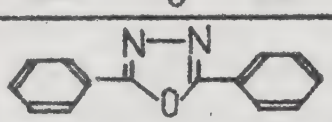
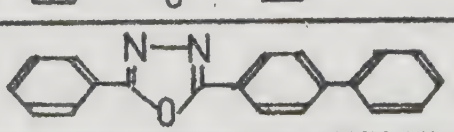
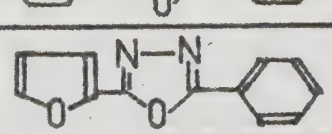
D'une manière générale, ce travail a porté sur des solutés fluorescents entrant dans la composition de scintillateurs liquides et appartenant aux séries oxazole et oxadiazole. Les dénominations chimiques, la nomenclature abrégée utilisée ainsi que les formules développées ont été rassemblées dans le tableau I.

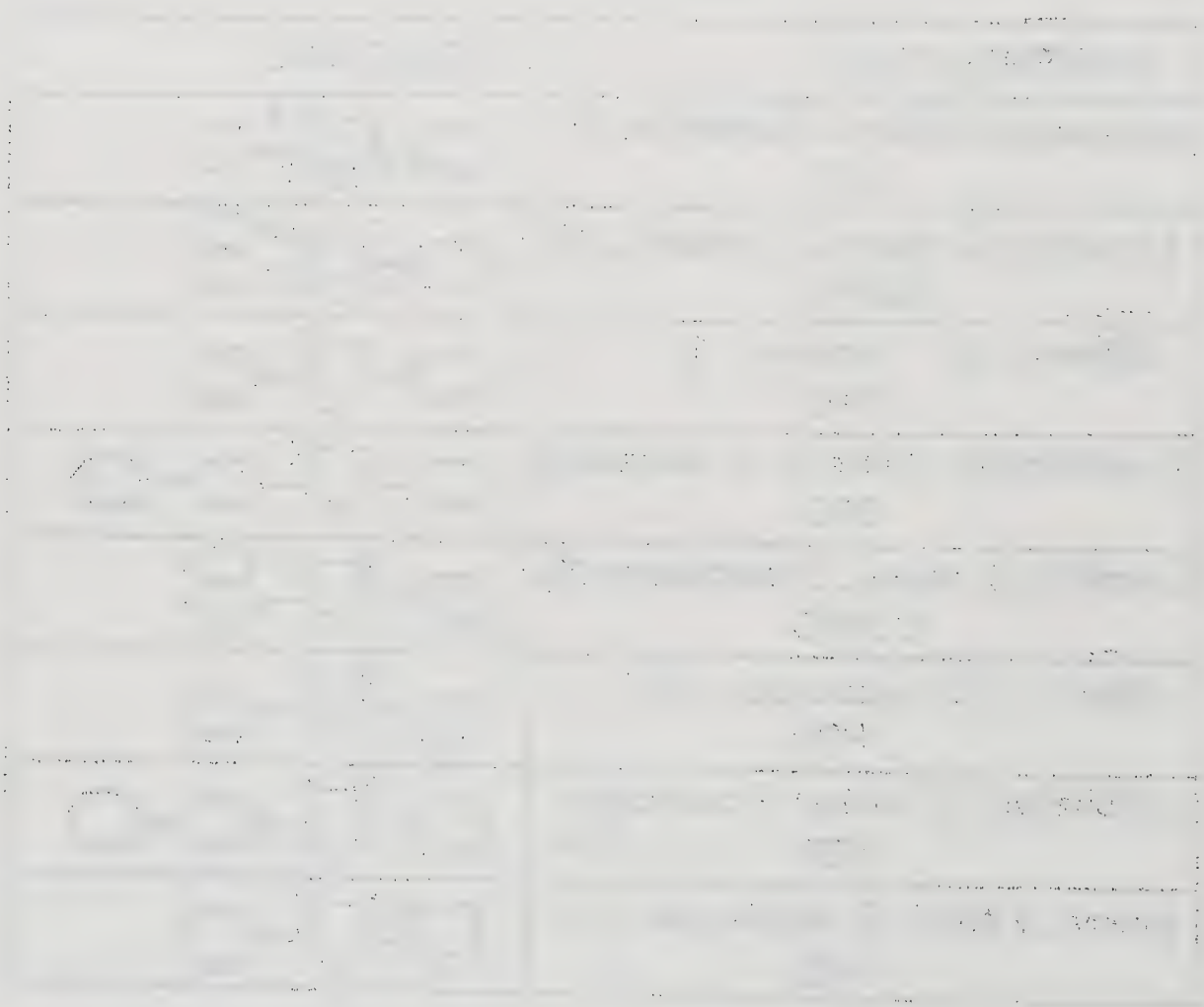
L'état de pureté des échantillons commerciaux, contrôlé par spectrophotométrie d'absorption, était généralement satisfaisant. Néanmoins, dans le cas de CPO, nous avons pu déceler une impureté fluorescente en proportion non négligeable. Nous avons donc été amenés à procéder à une purification par chromatographie sur colonne de gel de silice (Merck, 0,08 mm), l'éluant étant du chloroforme.

Parmi les solvants - benzène, toluène, cyclohexane, glycérine, n-hexadécane - seul le dernier a dû être purifié par passage sur colonne d'alumine. Par ailleurs, un certain nombre de produits étaient de qualité ordinaire et ont dû être soumis à un traitement approprié. C'est ainsi que les échantillons de bisulfate de quinine et de pyrène, utilisés lors des mesures de rendements quantiques ont été purifiés,

TABLEAU 1

SOLUTES

NOMENCLATURE	STRUCTURE
cyclohexyl_2phényl_5 oxazole_1,3 CPO	
1_naphtyl_2 phényl_5 oxazole_1,3 α_NPO	
diphényl_2,5 oxazole_1,3 PPO	
4_biphénylyl_2 phényl_5 oxazole_1,3 BPO	
1_naphtyl_2 phényl_5 oxadiazole_1,3,4 α_NPD	
diphényl_2,5 oxadiazole_1,3,4 PPD	
4_biphénylyl_2 phényl_5 oxadiazole_1,3,4 PBD	
phényl_2 furyl_5 oxadiazole_1,3,4 PFD	



le premier par recristallisation dans de l'eau bidistillée, le second par chromatographie à chaud sur colonne d'alumine [30] suivie d'une recristallisation dans du méthanol. Enfin le parachloranile, employé comme accepteur d'électron lors des mesures de potentiels d'ionisation, a été purifié par triple recristallisation dans du benzène.

Au cours de ce travail, nous avons généralement opéré avec des solutions en équilibre avec l'air. Cependant lors de certaines mesures, notamment celles effectuées à des températures variables, l'oxygène dissous devait être éliminé, car ce gaz a une action inhibitrice sur la fluorescence et toute variation de sa concentration modifie l'intensité de l'émission. Il était alors nécessaire d'opérer un dégazage des solutions. Le procédé employé était le suivant : 5 ml de solution sont congelés à la température de l'azote liquide et soumis à un pompage prolongé. On procède alors à un réchauffement, ce qui entraîne lors de la fusion, le départ d'une partie de l'air dissous dans la solution. Ces opérations sont répétées plusieurs fois et les ampoules sont enfin scellées sous une pression inférieure à 10^{-3} torr.

2) DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

a) Détermination des constantes de temps.

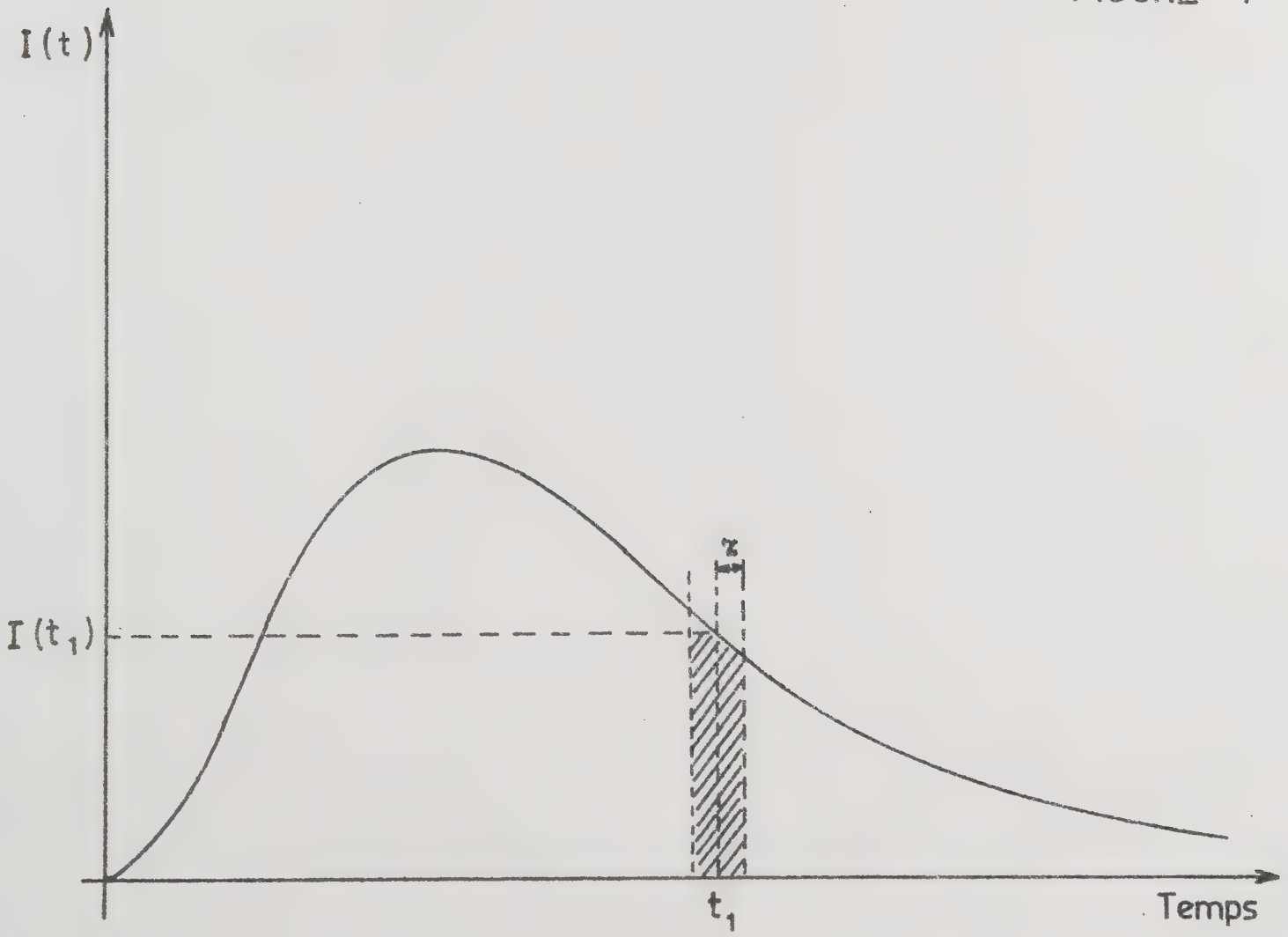
Les constantes de temps τ d'émission de fluorescence ont été déterminées à l'aide d'un appareil mis au point au laboratoire [31-33] et utilisant un photomultiplicateur fonctionnant dans les conditions d'émission d'un seul photoélectron par la cathode.

Le principe de cette technique est le suivant : considérons une source de lumière pulsée (solution fluorescente excitée par des éclairs de lumière ultra-violette), de fréquence ν, placée devant un photomultiplicateur. Un circuit de coïncidences relié à une échelle de comptage permet de déterminer le nombre de coïncidences N_c , par unité de temps, entre les impulsions délivrées par le détecteur et des signaux électriques synchrones de l'émission lumineuse. Un calcul simple conduit à la relation [32] :

$$N_c = \nu \, (1 - e^{-a\bar{n}}) \qquad (1)$$

dans laquelle a représente le rendement quantique de la photocathode et $\bar{n}$ le nombre moyen de photons atteignant celle-ci par éclair lumineux. Si la valeur du produit $a\bar{n}$ est nettement inférieure à l'unité (condition réalisée en diaphragmant la cathode) les impulsions délivrées par le photomultiplicateur

FIGURE 1



correspondent au départ d'un seul électron de la cathode. De plus, en développant en série le second membre de la relation (1) et en ne retenant que le premier terme, on obtient :

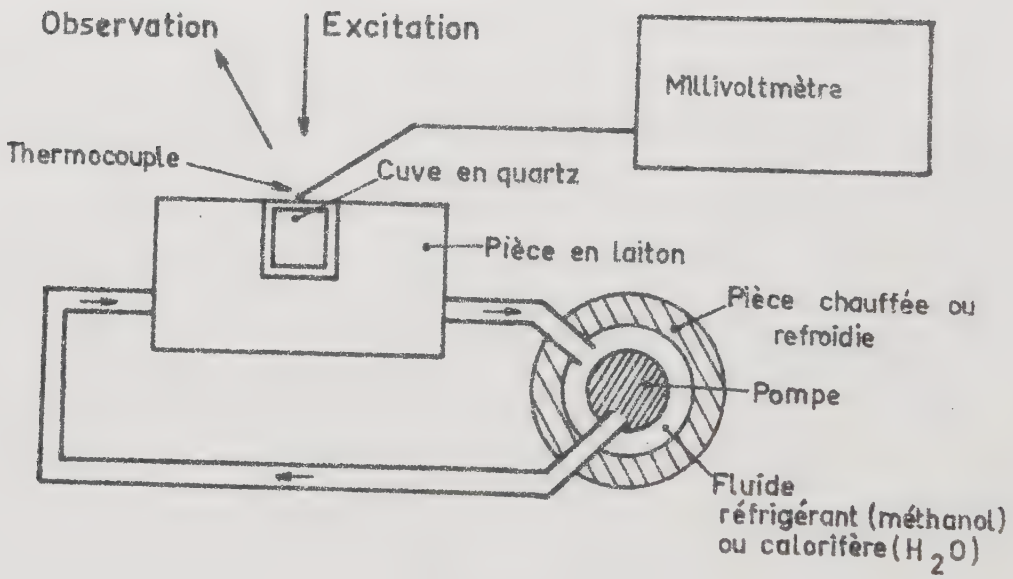
$$N_c \approx \nu \, a \, \bar{n}$$

Le nombre de coïncidences N_c détectées par unité de temps est donc proportionnel à $\bar{n}$, c'est-à-dire à l'intensité de l'éclair lumineux. Envisageons le cas d'une impulsion lumineuse I(t) ayant la forme représentée sur la figure 1. Si l'on retarde d'un temps t_1 les impulsions provenant du photomultiplicateur et si le temps de résolution (2θ) du circuit de coïncidence est nettement inférieur à la durée du phénomène lumineux étudié, le nombre $N_c(t_1)$ de coincidences par unité de temps est proportionnel à :

$$\int_{t_1-\theta}^{t_1+\theta} I(t)\, dt$$

quantité que l'on peut identifier à $I(t_1)$ avec une bonne approximation si θ est suffisamment petit. Il est donc possible de reproduire la courbe I(t) en déterminant la valeur de N_c pour différents retards t_1.

FIGURE 2


Observation
Excitation
Millivoltmètre
Thermocouple
Cuve en quartz
Pièce en laiton
Pièce chauffée ou refroidie
Pompe
Fluide réfrigérant (méthanol) ou calorifère (H_2O)

Le dispositif construit dans notre laboratoire réalise cette opération à l'aide d'un convertisseur temps-amplitude (temps de résolution : 3.10^{-11} s) relié à un sélecteur d'amplitude à 400 canaux, grâce auquel on obtient la courbe I(t) cherchée.

Nous préciserons maintenant les conditions d'utilisation ainsi que les méthodes employées pour obtenir les valeurs de τ à partir des données fournies par l'appareil.

La fluorescence de la solution, contenue dans une cuve en quartz, est excitée par un bref éclair lumineux issu d'un tube à décharge [34] placé à l'entrée d'un monochromateur qui permet de choisir la longueur d'onde de la radiation incidente de telle sorte que seules les molécules de soluté soient excitées. Par ailleurs, en vue de pouvoir effectuer des mesures à différentes températures, les cuves contenant les échantillons peuvent être chauffées ou refroidies par circulation d'un liquide convenable (figure 2). La température est repérée par l'intermédiaire d'un thermocouple. Lors des mesures à basse température, l'enceinte étanche contenant la cuve est soigneusement désséchée à l'aide d'un manchon de cuivre rempli d'air liquide et plongeant à l'intérieur du coffret pour éviter la formation d'un dépôt de givre sur la face de la cuve.

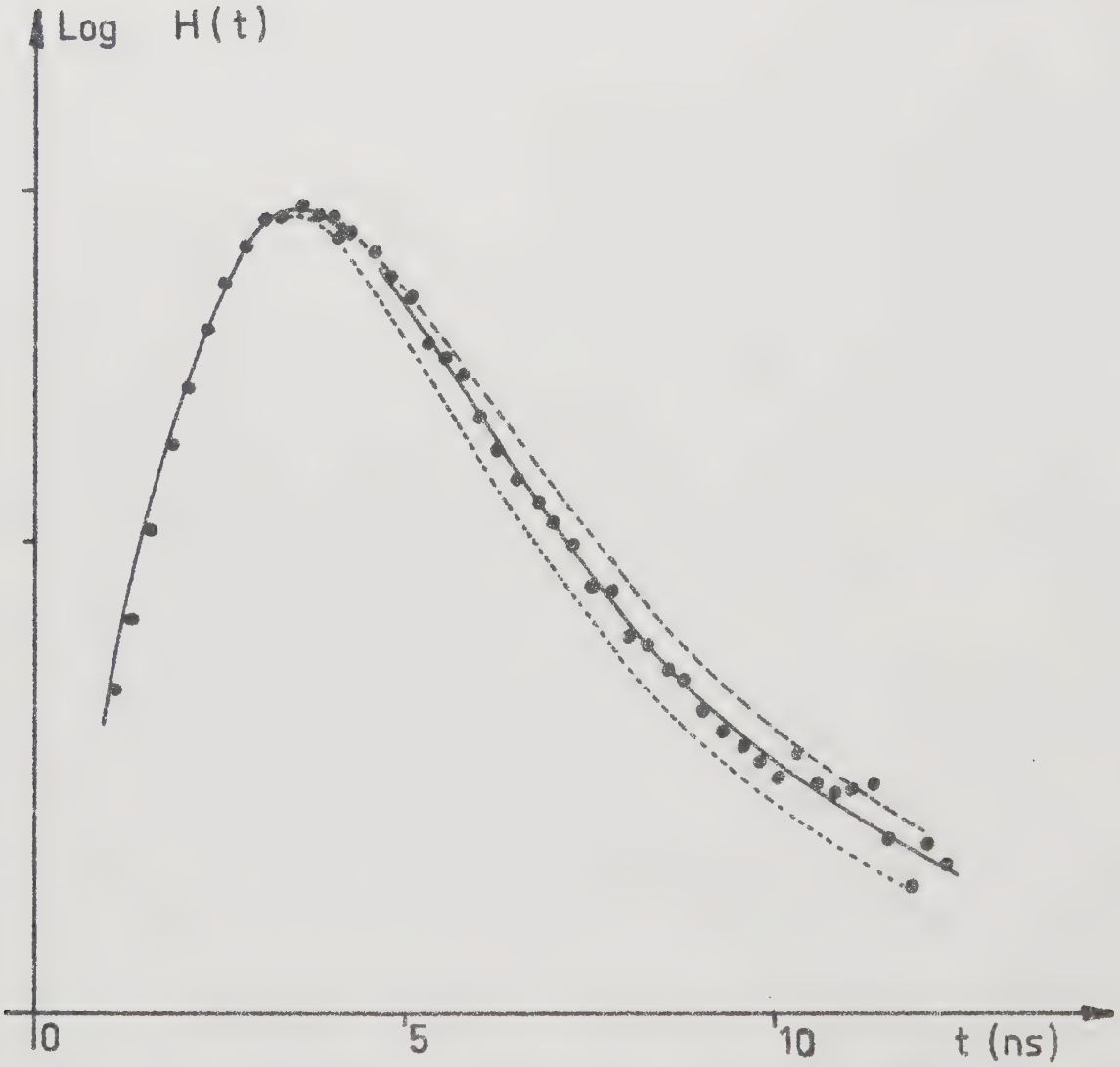
L'émission de fluorescence, observée "par reflexion" est détectée par un photomultiplicateur (Radiotechnique, 56 UVP), devant lequel sont disposés un diaphragme et un filtre optique, dont le rôle est d'éliminer la lumière excitatrice diffusée par la face avant de la cuve. Lorsque le diaphragme est suffisamment fermé, on se trouve dans les conditions d'émission du photoélectron unique ; l'appareil permet alors d'obtenir la distribution H(t) (en fonction du temps) du nombre d'impulsions électriques. Cette distribution est le produit de composition défini par la relation :

$$H(t) = E(t) * R(t) * I(t)$$

dans laquelle E(t) représente la densité de probabilité d'émission d'un photon, à l'instant t, par le tube à décharges, I(t) la loi de l'émission lumineuse de la solution fluorescente et R(t) la fonction de réponse du dispositif.

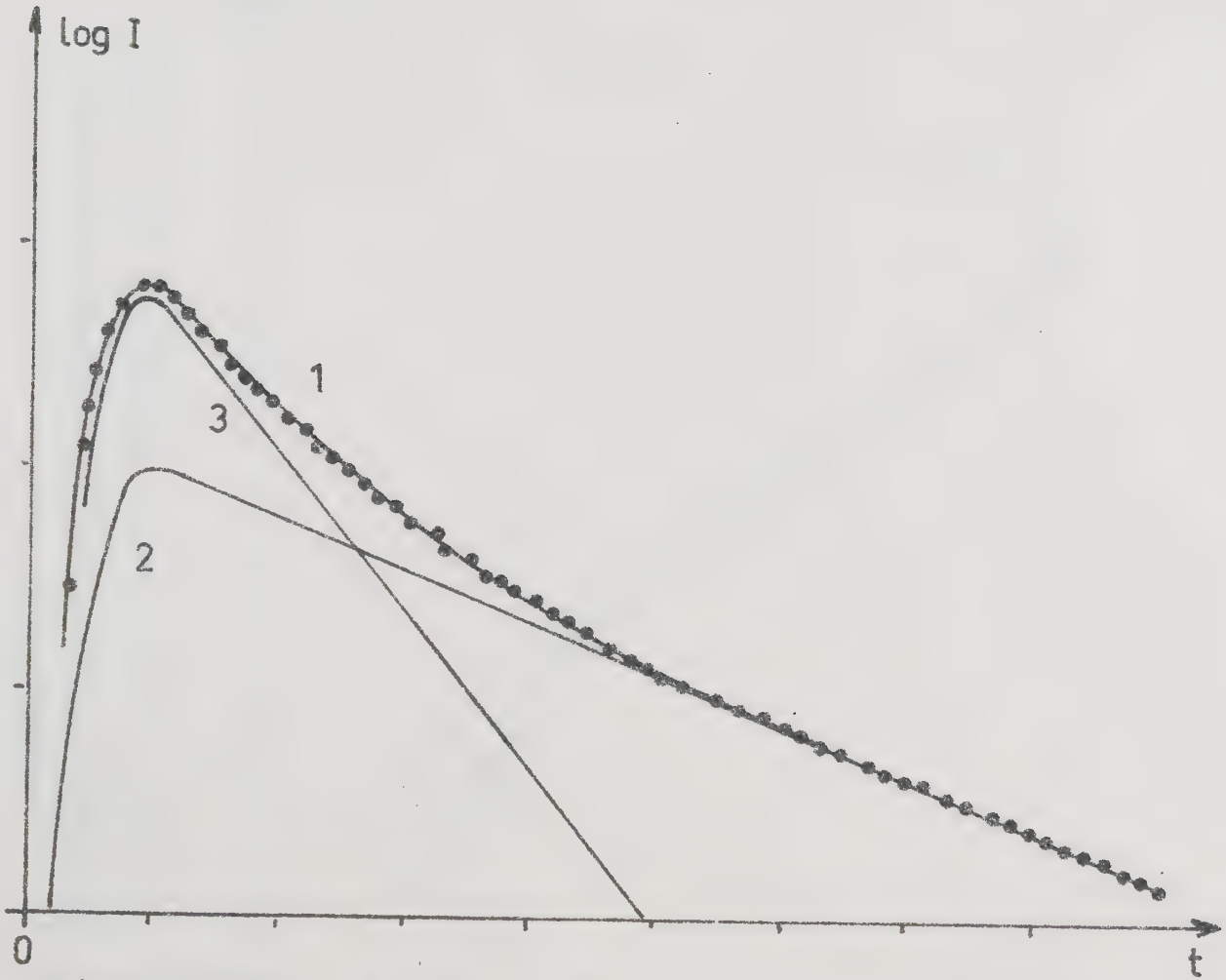
Pour déterminer I(t), on remplace, dans une deuxième mesure, la cuve contenant la solution par une surface réfléchissante (aluminium poli). L'appareil permet alors de tracer une distribution G(t), qui correspond à la convolution des fonctions E(t) et R(t). On peut maintenant écrire :

FIGURE 3



Courbes H(t) calculées (τ =1 ns ....., τ =1,2 ns ____ , τ =1,4 ns ----) et expérimentale (••••) pour une solution de PBD dans le cyclohexane

FIGURE 4



Décomposition d'une courbe expérimentale H(t)

1 H(t)

2 $G(t) * e^{-t/\tau_2}$

3 $H(t) - G(t) * e^{-t/\tau_2}$

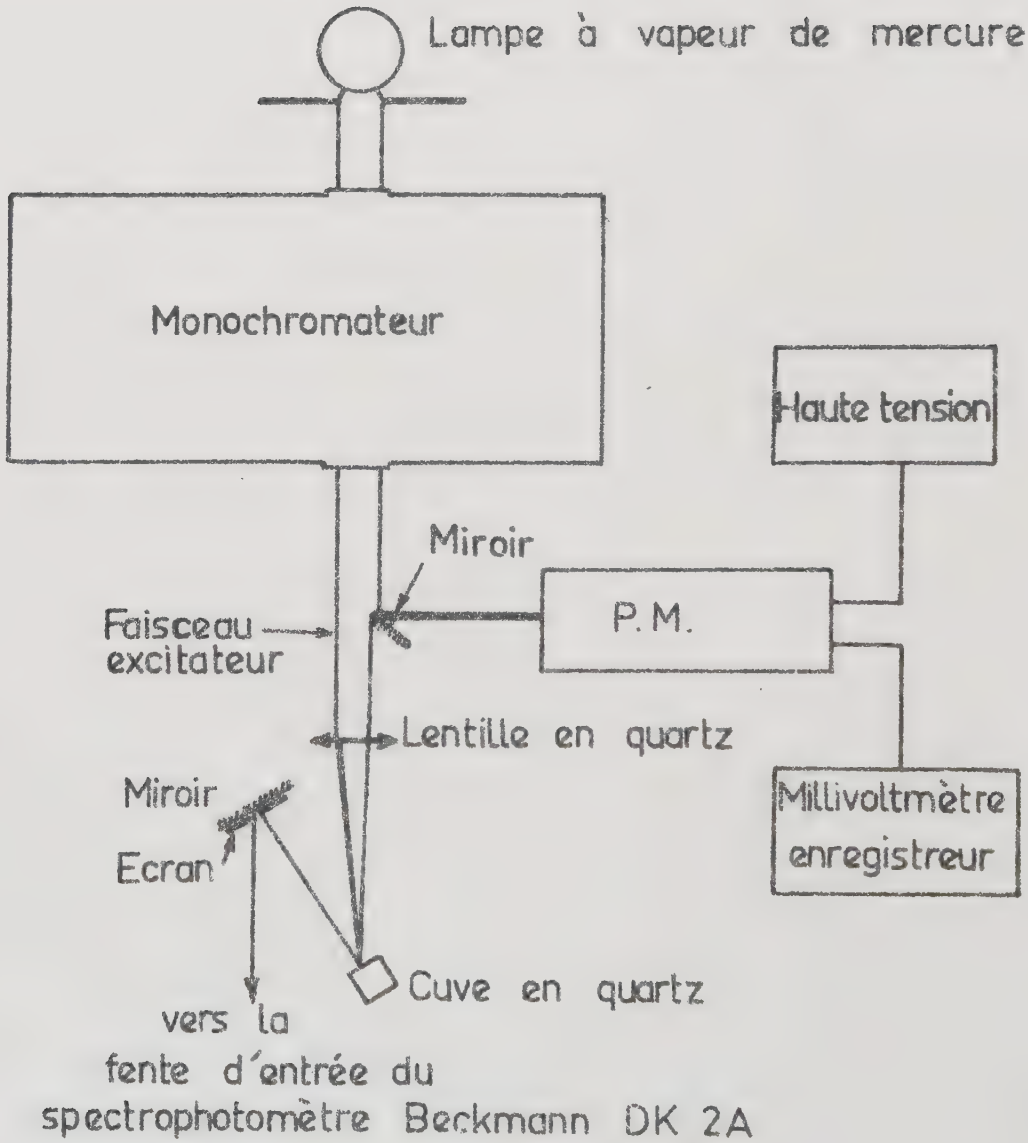
$$H(t) = G(t) * I(t)$$

Si $I(t)$ est de la forme $I(t) = I_o\, e^{-t/\tau}$, ce qui est le cas pour les solutions fluorescentes diluées, deux méthodes simples peuvent être employées pour déterminer la constante de temps. La première consiste à mesurer l'intervalle de temps Δt , séparant les barycentres des distributions $H(t)$ et $G(t)$, lequel est égal à τ [35]. On peut également calculer numériquement le produit de composition $G(t) * e^{-t/\tau}$ pour différentes valeurs de τ, en retenant finalement celle pour laquelle on obtient le meilleur accord avec la courbe $H(t)$ expérimentale.

Au cours de ce travail, nous avons essentiellement utilisé cette deuxième méthode, en nous servant d'un ordinateur (BULL CAB 500, puis IBM 1800) pour effectuer les calculs nécessaires. La première méthode n'a été employée que dans un nombre limité de cas, à titre de vérification, et nous avons ainsi pu constater que les écarts entre les valeurs de τ obtenues par les deux procédés n'excédaient pas 10 %.

Enfin si $I(t)$ est une somme d'exponentielles ($I(t) = I_o(e^{-t/\tau_1} + c\, e^{-t/\tau_2})$), ce qui est notamment le cas lorsqu'on excite la luminescence de solutions concentrées où

FIGURE 5


Lampe à vapeur de mercure
Monochromateur
Haute tension
Miroir
Faisceau excitateur
P. M.
Lentille en quartz
Miroir
Ecran
Millivoltmètre enregistreur
Cuve en quartz
vers la fente d'entrée du spectrophotomètre Beckmann DK 2A

se forment des excimères, la détermination des constantes de temps se fait par la méthode habituelle de décomposition [31].

Les figures 3 et 4 illustrent la manière de procéder lors des deux cas envisagés, à savoir décroissance exponentielle simple ou déclin suivant une loi comportant deux exponentielles. On remarque qu'il est possible d'apprécier une durée de vie de l'ordre de une nanoseconde à 10 %.

b) Détermination des spectres d'absorption et de fluorescence.

Les spectres d'absorption ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DK 2A. Le même appareil, légèrement modifié, a également été utilisé pour enregistrer les spectres d'émission. La disposition adoptée lors de ces mesures est représentée sur la figure 5. La luminescence des solutions est induite par le rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure (500 watts), placée à l'entrée d'un monochromateur grâce auquel on peut isoler les raies situées dans le domaine d'absorption du soluté. Une faible fraction du faisceau de lumière émergent est envoyée sur un photomultiplicateur (EMI 6255 S) ce qui permet de s'assurer de la stabilité de l'intensité de la radiation excitatrice. Pour réduire au minimum les effets dus à la réabsorption de la lumière de fluorescence dans la solution elle-même, l'excitation et l'observation de la

luminescence se font à travers la même face de la cuve en quartz contenant la solution. Précisons enfin que tous les spectres ont été corrigés en tenant compte de la réponse du spectrophotomètre aux différentes longueurs d'onde, laquelle a été obtenue à l'aide d'une lampe à filament de tungstène et à iode de 1000 watts (étalonnée par le National Bureau of Standards).

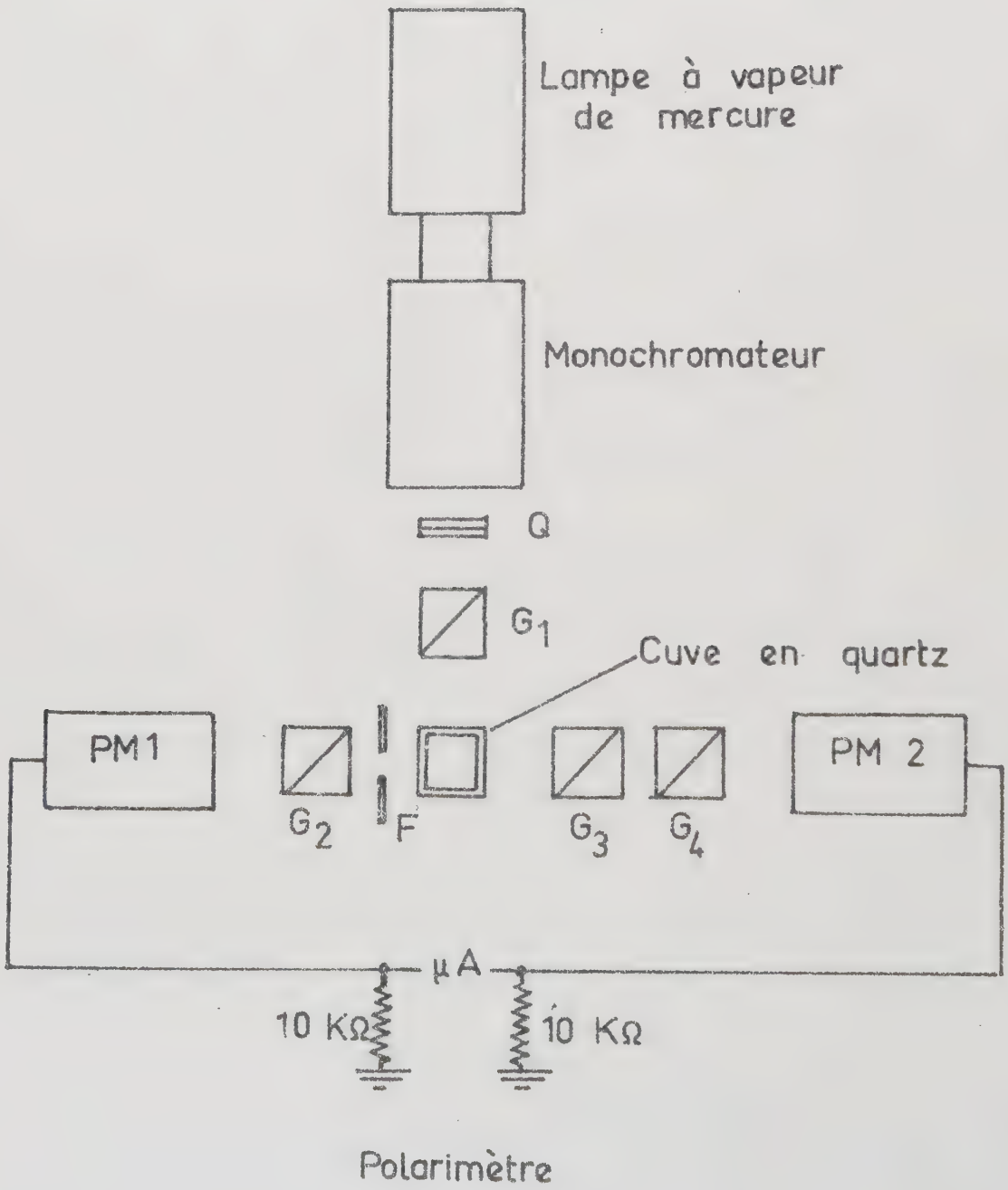
c) Polarimètre.

Les mesures de taux de polarisation de la lumière de fluorescence ont été effectuées à l'aide d'un polarimètre construit au laboratoire et dont le principe a été donné par WEBER (36).

Rappelons que la lumière émise par une solution fluorescente, excitée par un faisceau polarisé, est partiellement polarisée, le taux de polarisation étant défini de la manière suivante. Soit un faisceau polarisé linéairement suivant l'axe Oz et se propageant suivant Oy. Désignons par I_x , I_y et I_z les trois composantes de l'intensité de fluorescence émise par un petit volume de solution. Le taux de polarisation p de la lumière émise suivant Ox est donné par :

$$p = \frac{I_z - I_y}{I_z + I_y}$$

FIGURE 6



Polarimètre

Le dispositif expérimental utilisé est représenté schématiquement sur la figure 6. La luminescence de la solution contenue dans une cuve parallélépipédique de quartz est induite par un faisceau de lumière polarisée (à l'aide d'un prisme de Glan (G_1)), provenant d'une lampe à vapeur de mercure placée à l'entrée d'un monochromateur à réseau. L'émission de fluorescence est détectée par deux photomultiplicateurs PM_1 et PM_2 (EMI 6256 S) placés de part et d'autre de la cuve, sur un axe perpendiculaire à la direction du faisceau d'excitation. Sont disposés devant les photocathodes : dans la branche gauche de l'appareil, une fente réglable (F) et un prisme de Glan G_2 (dont le plan de section principale est horizontal) ; du côté droit, deux prismes de Glan G_3 et G_4 (polarisant la lumière dans un plan vertical), G_4 étant solidaire d'un cercle gradué en minutes d'arc. Les deux photomultiplicateurs sont utilisés en montage différentiel.

Le principe de la mesure est le suivant. Quelque soit l'orientation de G_1, le courant délivré par le photomultiplicateur PM_1 est proportionnel à I_y et permettra donc d'éliminer l'influence des fluctuations d'intensité de la lampe à vapeur de mercure.

Le courant traversant le photomultiplicateur P_2, par contre, sera proportionnel à I_y ou I_z, suivant que les axes

optiques de G_1 et G_3 sont perpendiculaires ou parallèles.

On montre [36] que dans le cas d'un taux de polarisation positif, la valeur de p est donnée par la relation :

$$\frac{1}{p} = 1 + 2\,\frac{\cos^2\theta}{tg^2\,\theta}$$

dans laquelle θ représente l'angle entre les axes optiques de G_3 et G_4. Si p est négatif on a

$$p = \frac{-\sin^2\theta}{1+\cos^2\theta}$$

Remarquons enfin que la lumière émergeant d'un monochromateur à réseau est toujours partiellement polarisée, ce qui ici est extrêmement gênant. Aussi avons nous disposé sur le trajet du faisceau lumineux une pile de lames de quartz dont on règle l'inclinaison de manière à obtenir un faisceau émergent possédant les propriétés de la lumière naturelle.

3) METHODES EXPERIMENTALES

a) Détermination des rendements quantiques de fluorescence.

Les rendements quantiques ont été déterminés en comparant les surfaces des spectres de fluorescence obtenus en

éclairant successivement, avec une radiation ultra-violette de longueur d'onde donnée, les solutions étudiées et une solution fluorescente de rendement connu (bisulfate de quinine (5×10^{-3} M) dans de l'acide sulfurique 1N, dont le rendement quantique a été trouvé égal à 0,51 par MELHUISH [37]). La longueur d'onde du rayonnement excitateur et la teneur en soluté ont été choisies de telle sorte que les densités optiques de la solution étalon et de celle dont on veut mesurer le rendement soient identiques : dans ces conditions, l'influence des facteurs géométriques sur le résultat des mesures est réduite au minimum. Nous avons également tenu compte des effets dus à la réabsorption de la lumière de fluorescence, à l'aide d'une formule de correction établie par MELHUISH [37].

A titre de vérification, nous avons utilisé cette technique dans le cas de deux solutions de pyrène et de diphénylhexatriène dont les rendements sont bien connus ; nous avons constaté que l'accord entre nos résultats et ceux de MELHUISH [37] et de SEIDEL [38] est satisfaisant.

b) Détermination des potentiels d'ionisation.

Les potentiels d'ionisation I des molécules étudiées ont été déterminés à l'aide d'une méthode indirecte, préconisée par FOSTER [39], consistant à former entre la substance

étudiée et un accepteur d'électrons d'affinité électronique A_E connue, un complexe par transfert de charge. La formation de tels complexes se traduit par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption généralement située dans le visible, ce qui entraîne une coloration intense des solutions.

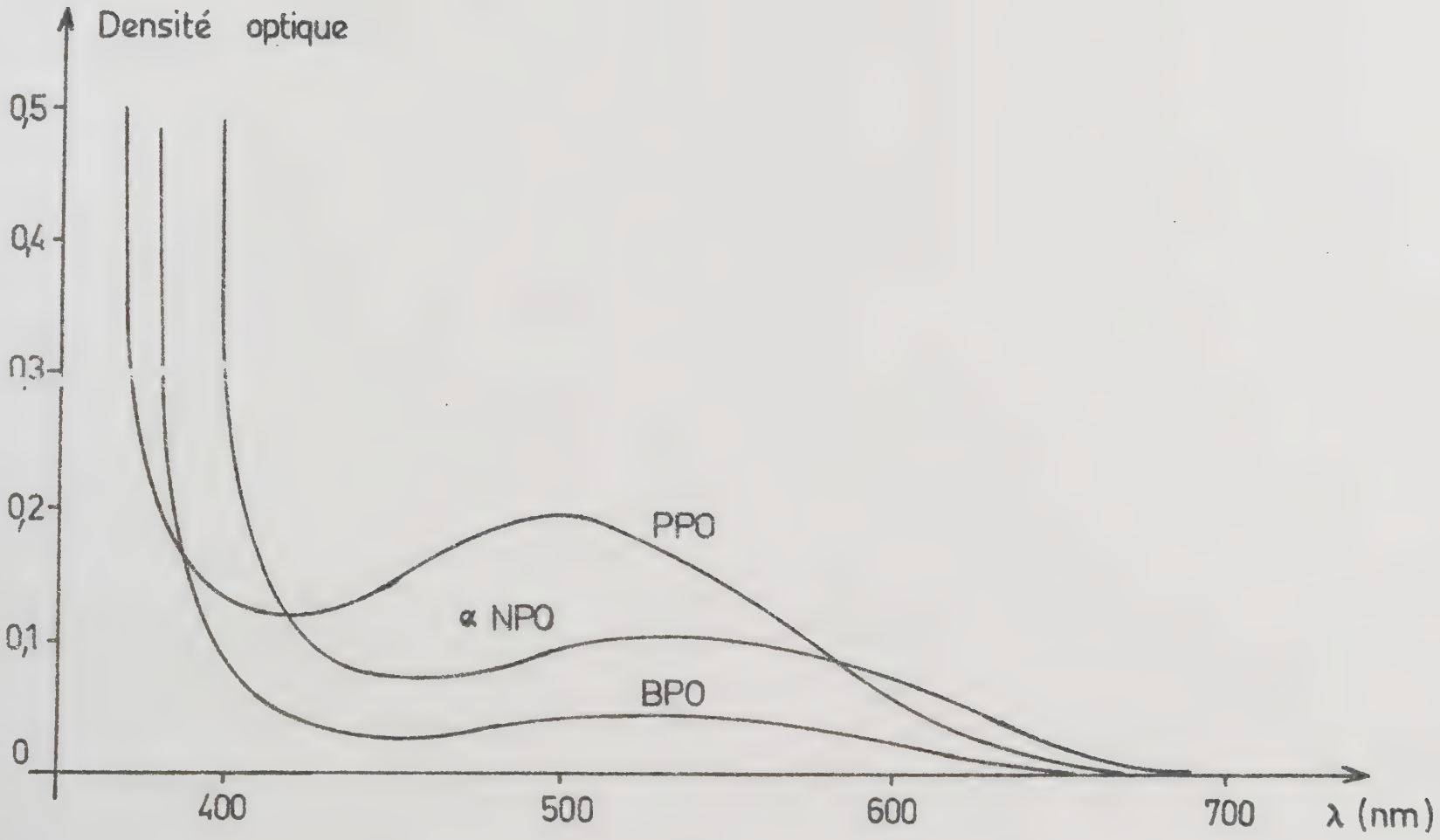
L'interprétation théorique de ce phénomène a été donnée par MULLIKEN [40] qui a montré que l'énergie de la transition $h\nu_{CT}$ correspondant à cette bande est, en première approximation, égale à :

$$h\nu_{CT} = I - A_E + E_C$$

où E_C représente l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux ions.

Connaissant les valeurs de $h\nu_{CT}$, A_E et E_C , il est donc possible d'utiliser cette relation pour obtenir le potentiel d'ionisation d'une molécule. Au cours de ce travail nous avons employé une formule proposée par FOSTER [39] pour des complexes par transfert de charge dont l'accepteur d'électron est le p-chloranile en solution dans le cyclohexane (concentration : 5.10^{-4} M). Le potentiel d'ionisation est dans ce cas donné par la relation :

FIGURE 7


Densité optique
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
PPO
α NPO
BPO
400
500
600
700
λ (nm)

$$I(eV) = 5,13 + 1,13\ h\nu_{CT}\ (eV)$$

Le coefficient d'extinction correspondant à ces bandes étant généralement faible, nous avons dû utiliser des cuves de 5 cm d'épaisseur. Dans ces conditions, il était toujours possible de déterminer, sans ambiguité, l'emplacement de la bande comme le montre la figure 7 qui représente les spectres d'absorption des complexes formés avec PPO, αNPO et BPO.

C H A P I T R E II

ETUDE DES PROPRIETES SPECTRALES DES SOLUTIONS

Les propriétés spectrales des solutions fluorescentes dépendent en général de la concentration en soluté. En effet, pour les faibles valeurs de celle-ci, la désexcitation d'une molécule a lieu, le plus souvent, bien avant une rencontre avec une autre de même espèce à l'état fondamental. La fluorescence, observée dans ces conditions, caractérise donc la molécule soumise à la seule influence du solvant. Aux fortes teneurs, par contre, les chocs entre molécules de soluté sont nombreux et peuvent entraîner, soit une désexcitation non radiative, soit une formation d'excimères, phénomènes qui provoquent une modification des propriétés de la luminescence.

La première partie de ce chapitre sera donc consacrée aux propriétés spectrales des solutions diluées, où les molécules excitées se trouvent à l'état de monomère. Dans la deuxième partie, nous exposerons les résultats obtenus avec des solutions concentrées, où

apparaissent les effets dûs aux interactions moléculaires (extinction par concentration, formation d'excimères).

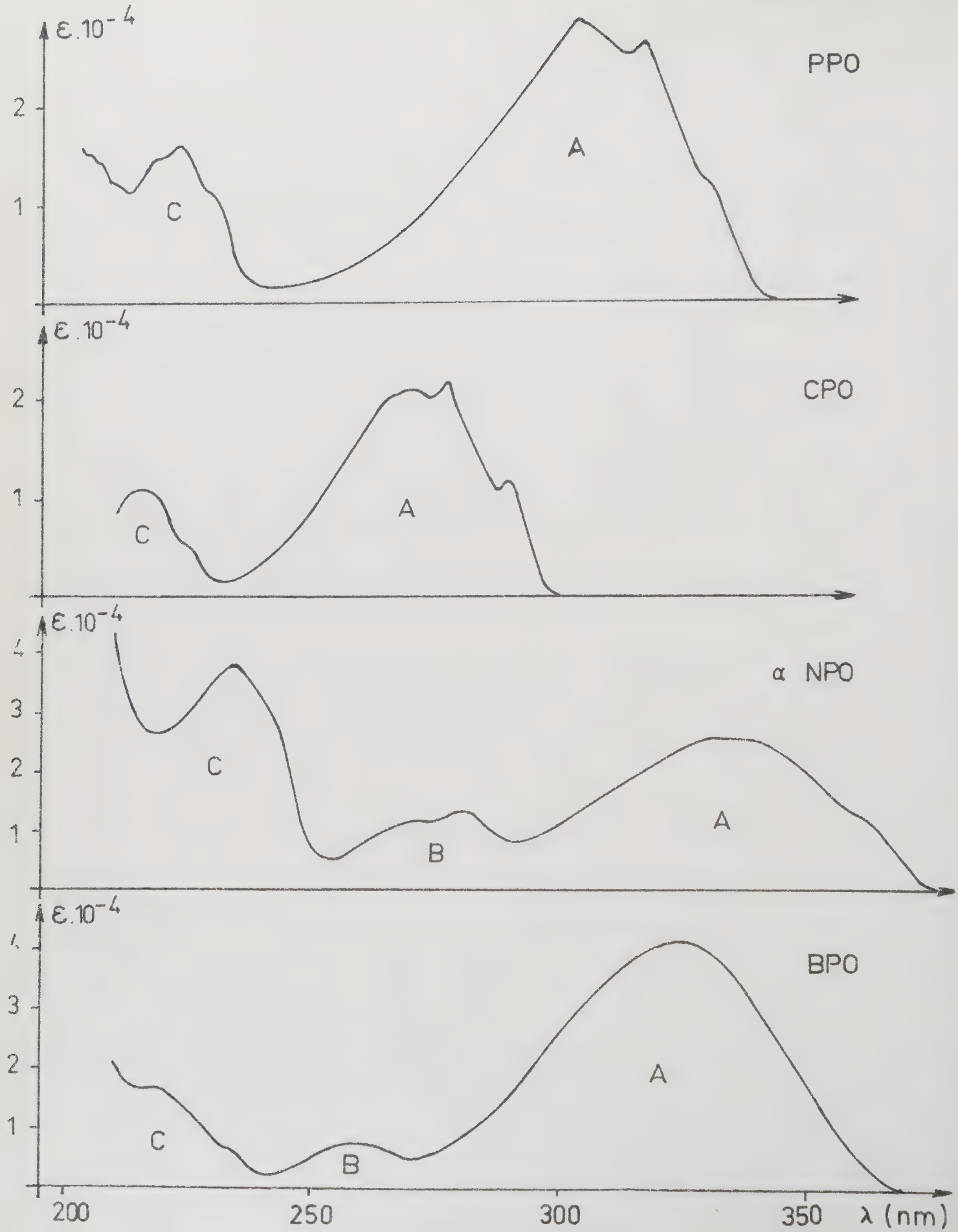
1) SOLUTIONS DILUEES

Les interactions moléculaires qui sont à l'origine de la formation d'excimères font intervenir, pour une part non négligeable, des forces de résonance. Celles-ci étant liées, ainsi que nous le verrons dans la partie théorique, aux propriétés spectrales des molécules en présence, il importait, dans une première étape, de déterminer la structure des spectres d'absorption dans l'ultra-violet proche. Nous présenterons successivement les résultats expérimentaux concernant ces derniers, puis nous comparerons les valeurs expérimentales et théoriques des durées de vie radiatives, ce qui nous permettra de préciser les limites de la première bande d'absorption.

a) Spectres d'absorption et d'émission

Parmi les études les plus importantes sur les spectres d'absorption ou d'émission des substances étudiées, il convient de citer tout d'abord une publication de HAYES (41) qui donne les longueurs d'onde et les coefficients d'extinction moléculaire du maximum de la première bande d'absorption

FIGURE 8 a



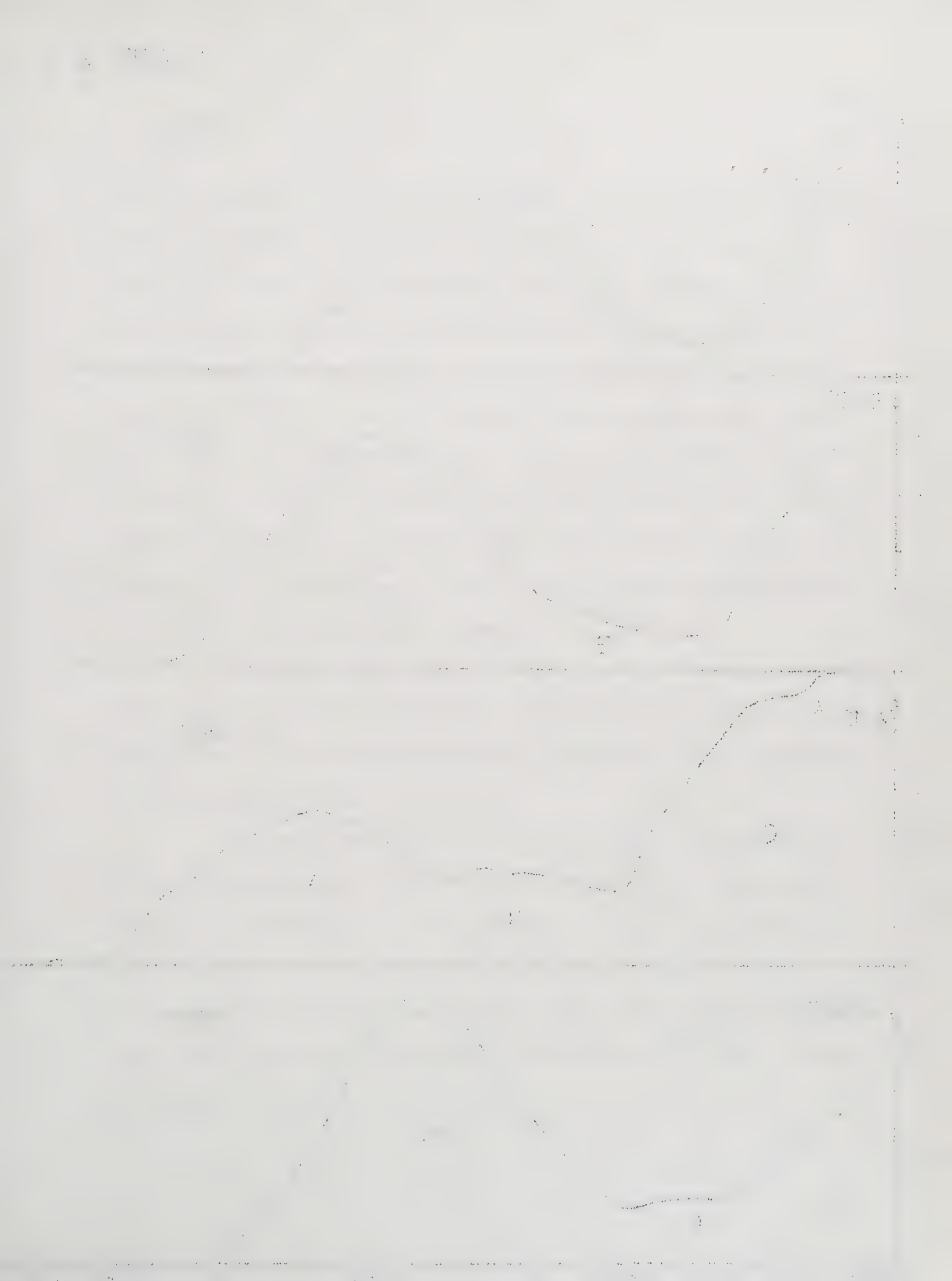
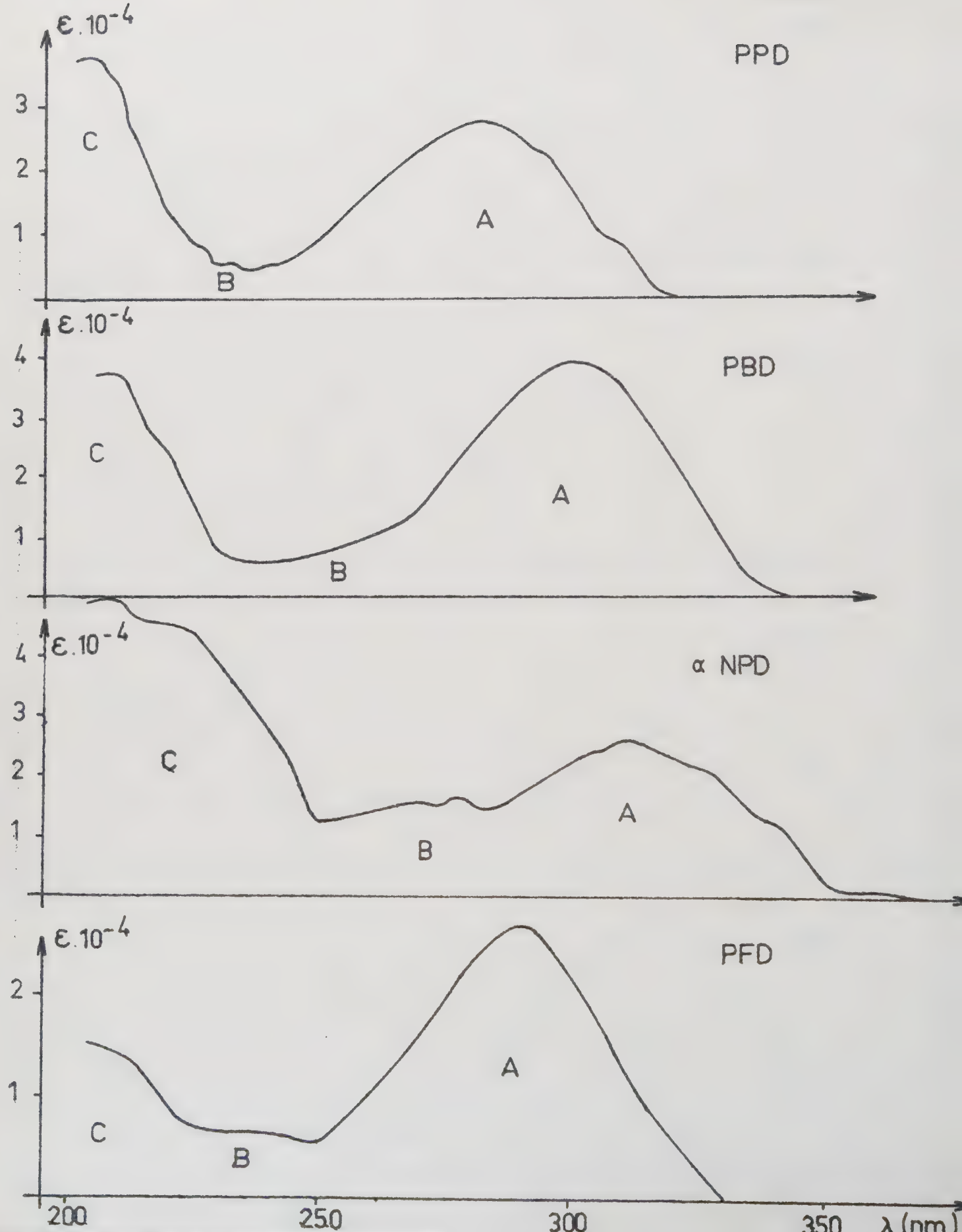


FIGURE 8 b

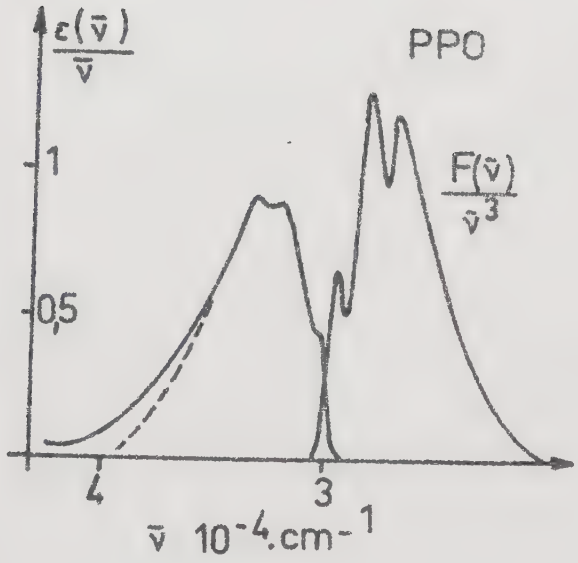

ε.10⁻⁴
PPD
3
2
1
C
B
A
ε.10⁻⁴
PBD
4
3
2
1
C
B
A
ε.10⁻⁴
α NPD
4
3
2
1
C
B
A
ε.10⁻⁴
PFD
2
1
C
B
A
200
250
300
350
λ (nm)

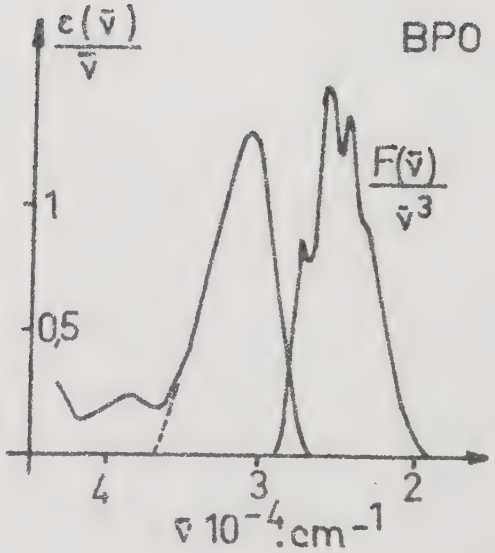
pour de nombreux dérivés de la série oxazole (entre autres : PPO, BPO, αNPO et CPO). Signalons également un travail de SAUER [42] qui met en évidence l'analogie frappante entre les spectres d'absorption des 2,5 aryl-oxadiazoles et des polyphényles. Un cas typique est celui du couple para-terphényle et PPD : le noyau central hétérocyclique de ce dernier composé se comporte comme un groupement phényle, tout au moins en ce qui concerne les bandes d'absorption. Notons enfin la publication, depuis 1961, d'une série d'articles consacrés à la synthèse et aux spectres d'absorption des dérivés de la série diaryl-2,5 oxazole [43-45].

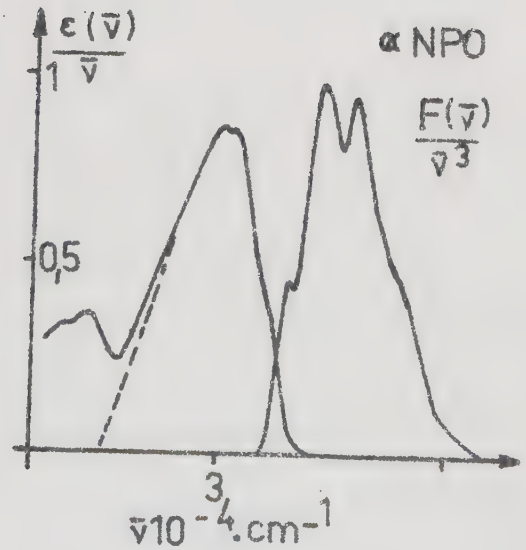
Devant le caractère incomplet de ces résultats, nous avons entrepris une étude systématique des propriétés spectrales - tant d'absorption que d'émission - des diverses molécules considérées.

Les spectres d'absorption (solvant : cyclohexane) sont représentés sur les figures 8a et 8b. On y remarque souvent la présence de trois bandes, que nous désignons par les lettres A, B et C, dans l'ultra-violet proche (voir, par exemple, le spectre de α-NPO, figure 8a). Cette structure avait déjà été mise en évidence par BALABAN [43] dans le cas des dérivés de la série oxazole.

FIGURE 9a


ε(ν̄)/ν̄
PPO
F(ν̄)/ν̄³
1
0,5
4
3
ν̄ 10⁻⁴.cm⁻¹


ε(ν̄)/ν̄
BPO
F(ν̄)/ν̄³
1
0,5
4
3
2
ν̄ 10⁻⁴.cm⁻¹


ε(ν̄)/ν̄
1
α NPO
F(ν̄)/ν̄³
0,5
3
ν̄10⁻⁴.cm⁻¹

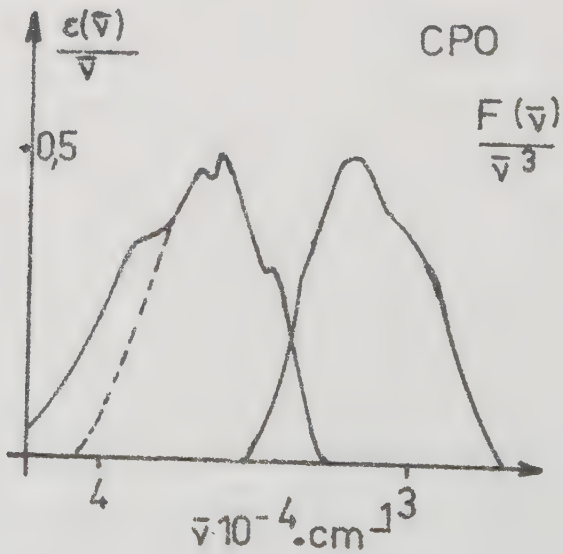
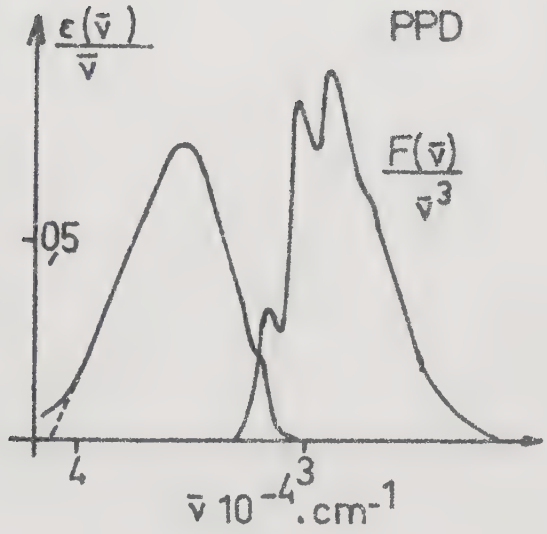
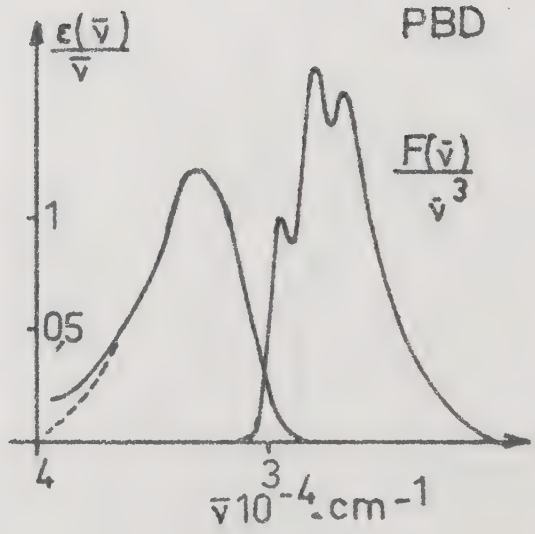
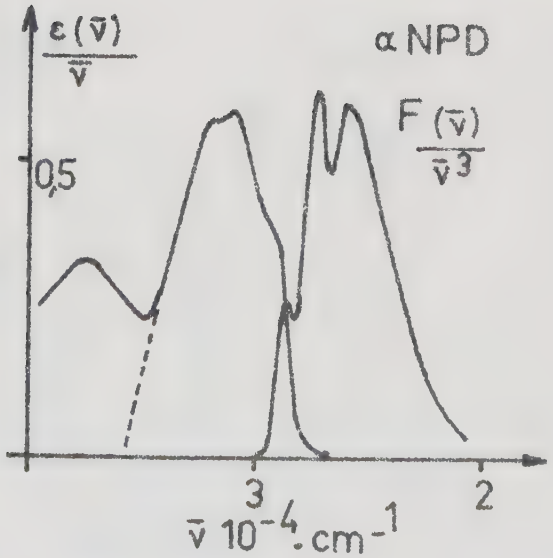
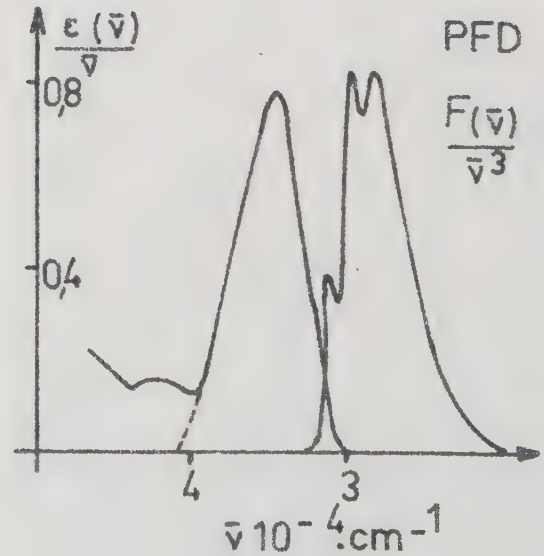

ε(ν̄)/ν̄
CPO
F(ν̄)/ν̄³
0,5
4
3
ν̄10⁻⁴.cm⁻¹

FIGURE 9 b


ε(ν̄)/ν̄
PPD
F(ν̄)/ν̄³
0,5
4
3
ν̄ 10⁻⁴.cm⁻¹


ε(ν̄)/ν̄
PBD
F(ν̄)/ν̄³
1
0,5
4
3
ν̄ 10⁻⁴.cm⁻¹


ε(ν̄)/ν̄
α NPD
F(ν̄)/ν̄³
0,5
3
2
ν̄ 10⁻⁴.cm⁻¹


ε(ν̄)/ν̄
PFD
F(ν̄)/ν̄³
0,8
0,4
4
3
ν̄ 10⁻⁴.cm⁻¹

Pour certaines molécules telles que PPO et CPO, la bande B est apparemment absente. Cependant, comme nous le verrons plus loin, sa présence - masquée par la bande A - a pu être mise en évidence par des mesures de durées de vie.

Par ailleurs, la délimitation de la première bande d'absorption vers les courtes longueurs d'onde constitue un premier problème à résoudre. En effet la détermination expérimentale du moment de la première transition singulet ($S_o \longrightarrow S_1$) suppose la connaissance exacte de cette limite. Pour déterminer celle-ci nous avons mis à profit la symétrie approximative que l'on doit observer entre les courbes représentatives de $\epsilon(\bar{\nu})/\bar{\nu}$ et $F(\bar{\nu})/\bar{\nu}^3$ (46). Nous avons reporté ces courbes sur les figures 9a et 9b ; dans chaque cas, le spectre de fluorescence a été normalisé de manière à obtenir des aires égales sous les deux courbes. Bien que la symétrie soit loin d'être parfaite (la structure vibrationnelle étant souvent peu visible dans l'un des spectres), on peut néanmoins l'utiliser pour obtenir les limites de la bande A, représentées en pointillés sur les figures 9a et 9b. Dans le cas de PPO et CPO, cependant, des considérations développées plus loin nous ont permis de montrer que ces limites n'étaient pas valables, en raison de la présence de la bande B masquée.

b) Durée de vie radiative

La désexcitation radiative d'une molécule se trouvant dans son premier niveau excité singulet (S_1) peut être caractérisée par la durée de vie radiative τ_o (vie moyenne en l'absence de désactivation non radiative) définie par la relation :

$$\tau_o = \frac{1}{k_f}$$

où k_f représente la probabilité par unité de temps pour qu'une molécule excitée émette un photon.

La valeur de τ_o peut être déterminée expérimentalement de deux manières. La plus sûre consiste à mesurer le rendement quantique de fluorescence η et la durée moyenne d'émission τ, ces grandeurs étant liées par la relation :

$$\tau_o = \tau/\eta$$

Les valeurs mesurées de τ et η obtenues avec des solutions diluées (*) de soluté dans le cyclohexane saturé d'air sont rassemblées dans les tableaux II et III. On remarque dans le

---

(*) La concentration - toujours faible pour éviter les interactions entre molécules de soluté - a été choisie de telle sorte que l'intensité de la luminescence soit suffisante pour permettre une mesure précise.

TABLEAU II

Soluté	concentration (g/l)	λ excitation (nm)	τ (ns)
PPO	0,10	282 - 298	1,9
BPO	0,29	302 - 318	1,5
α-NPO	0,20	312 - 328	2,0
PPD	0,25	282 - 298	1,5
PBD	0,10	282 - 298	1,2
α-NPD	0,62	302 - 318	2,0
PFD	0,20	282 - 298	1,4
CPO	0,16	264 - 276	3,6

TABLEAU III

Soluté	concentration (g/l)	λ excitation (nm)	η
PPO	0,30	305 - 313	0,75
BPO	0,29	306 - 334	0,79
α-NPO	0,50	310 - 340	0,70
PPD	0,25	285 - 307	0,88
PBD	0,30	304 - 312	0,81
α-NPD	0,62	304 - 336	0,61
PFD	0,20	285 - 307	0,81
CPO	0,16	286 - 294	1,00

premier tableau que les durées moyennes d'émission sont généralement très brèves, de l'ordre de quelques nanosecondes, ce qui est une conséquence du caractère fortement permis de la première transition singulet ($S_o \longrightarrow S_1$) de ces molécules. Par ailleurs les rendements quantiques de fluorescence de ces composés sont toujours très élevés. (Tableau IV). Les valeurs de τ_o obtenues à l'aide de ces données expérimentales (τ_o exp.) sont indiquées dans l'avant dernière colonne du tableau IV.

Une autre méthode, permettant de déterminer τ_o consiste à utiliser les spectres d'absorption. En effet, on sait qu'il existe, entre les probabilités par unité de temps d'absorption et d'émission spontanée d'un photon par une molécule ou un atome, une relation donnée par EINSTEIN (47). Il est donc possible dans le cas particulier d'une molécule, d'exprimer τ_o en fonction du coefficient d'extinction moléculaire ε. Diverses formules ont été proposées, parmi lesquelles il convient de citer plus particulièrement celle de FÖRSTER (48), dont la démonstration exige l'existence d'une symétrie miroir entre spectres d'absorption et d'émission. Une expression plus rigoureuse, n'impliquant pas cet effet de miroir, a été établie récemment par STRICKLER et BERG (49),

qui ont montré que, pour des molécules dont la disposition des noyaux varie peu lors d'une transition (celle-ci étant fortement permise), la valeur de τ_o est donnée par la relation :

$$\frac{1}{\tau_o} = 2{,}88.10^{-9}\ n^2 < \bar{\nu}_f^{-3} >^{-1} \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}}\, d\bar{\nu}$$

dans laquelle l'intégrale est étendue à la première bande d'absorption et n représente l'indice de réfraction du milieu entourant la molécule fluorescente (*). La quantité $< \nu_f^{-3} >^{-1}$ est définie par l'expression :

$$< \bar{\nu}_f^{-3} >^{-1} = \frac{\int F(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int F(\bar{\nu}) \bar{\nu}^{-3} d\bar{\nu}}$$

où $F(\bar{\nu})$ représente l'intensité de fluorescence en fonction du nombre d'onde.

Dans les premières colonnes du tableau IV, nous avons reporté les valeurs des quantités

$$< \nu_f^{-3} >^{-1} \qquad \text{et} \qquad \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}}\, d\bar{\nu} \quad ,$$

ces dernières étant calculées en adoptant, comme limites inférieures de la première bande d'absorption, celles re-

(*) Dans un travail récent, BIRKS et DYSON[46] ont légèrement modifié cette formule, pour tenir compte des variations de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

présentées en pointillés sur les figures 9a et 9b. Nous indiquons également la durée de vie radiative $\tau_{o_{SB}}$ évaluée à partir de ces données ainsi que la valeur du rapport :

$$\alpha = \frac{\tau_{o_{SB}}}{\tau_{o_{exp}}}$$

Avant de discuter ces résultats, il est nécessaire d'évaluer l'incertitude sur le rapport α. Nous avons vu précédemment que les constantes de temps du déclin de la fluorescence peuvent être déterminées à 10 % près. En ce qui concerne les rendements quantiques, il est plus difficile de chiffrer l'erreur relative ; celle-ci peut toutefois atteindre 10 % dans certains cas (PPD et PFD). En négligeant les erreurs commises lors de l'évaluation des intégrales on peut donc estimer à 20 % l'incertitude relative sur α, dans les cas les plus défavorables. Si l'on examine, alors, les valeurs de ce rapport (tableau IV), on remarque que la formule de STRICKLER et BERG est bien vérifiée dans le cas de αNPO, PPD et αNPD et PFD. L'accord est moins bon pour BPO et PBD, et indiscutablement mauvais pour CPO et PPO. Ainsi que nous l'avons signalé plus haut, la bande B est apparemment absente du spectre d'absorption de ces deux derniers composés. Le désaccord observé pour CPO et PPO nous a cependant conduits

TABLEAU IV

Soluté	$\int \frac{\varepsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu} . 10^{-3}$	$\langle \bar{\nu}_f^{-3} \rangle^{-1} . 10^{-13}$	$\tau_{o_{SB}}$ (ns)	$\tau_{o_{exp}} = \frac{\tau}{\bar{\eta}}$ (ns)	$\alpha = \frac{\tau_{o_{SB}}}{\tau_{o_{exp}}}$
PPO	5,1	1,9	1,70	2,5	0,67
BPO	6,7	1,5	1,58	1,9	0,83
αNPO	4,2	1,4	2,77	2,8	0,97
PPD	4,4	2,3	1,66	1,7	0,97
PBD	6,9	1,9	1,23	1,5	0,83
αNPD	2,8	1,7	3,46	3,3	1,06
PFD	4,1	2,2	1,85	1,7	1,07
CPO	2,9	3,2	1,76	3,6	0,49

à conclure à la présence de cette bande, masquée par la bande A avec laquelle elle chevauche : cette hypothèse, en effet, permet d'expliquer la faible valeur du rapport α, car en évaluant l'intégrale $\int \frac{\epsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu}$ (qui devrait exclusivement se rapporter à la bande A), on commet une erreur par excès, ce qui conduit à une valeur calculée de τ_o trop faible. Signalons, à ce propos, que, dans le cas de PPO, BALABAN [43] est arrivé aux mêmes conclusions en étudiant le déplacement de la bande B en fonction de la nature du groupement "aryl" en position 2 ou 5.

En vue d'étayer l'hypothèse de la présence d'une bande cachée, nous avons étudié la polarisation p de la fluorescence des solutions de PPO et CPO. En effet la polarisation fondamentale p_o (valeur de p extrapolée pour $T/\rho = 0$, T étant la température absolue et ρ la viscosité du solvant), ne dépend que de l'angle entre les direction des oscillateurs d'émission et d'absorption ; sa variation en fonction de la longueur d'onde d'excitation permet souvent de délimiter les diverses bandes d'absorption, car les oscillateurs correspondants ont généralement des orientations différentes de celle de l'oscillateur d'émission. Précisons que pour la première bande d'absorption (située aux grandes longueurs d'onde) p_o

FIGURE 10

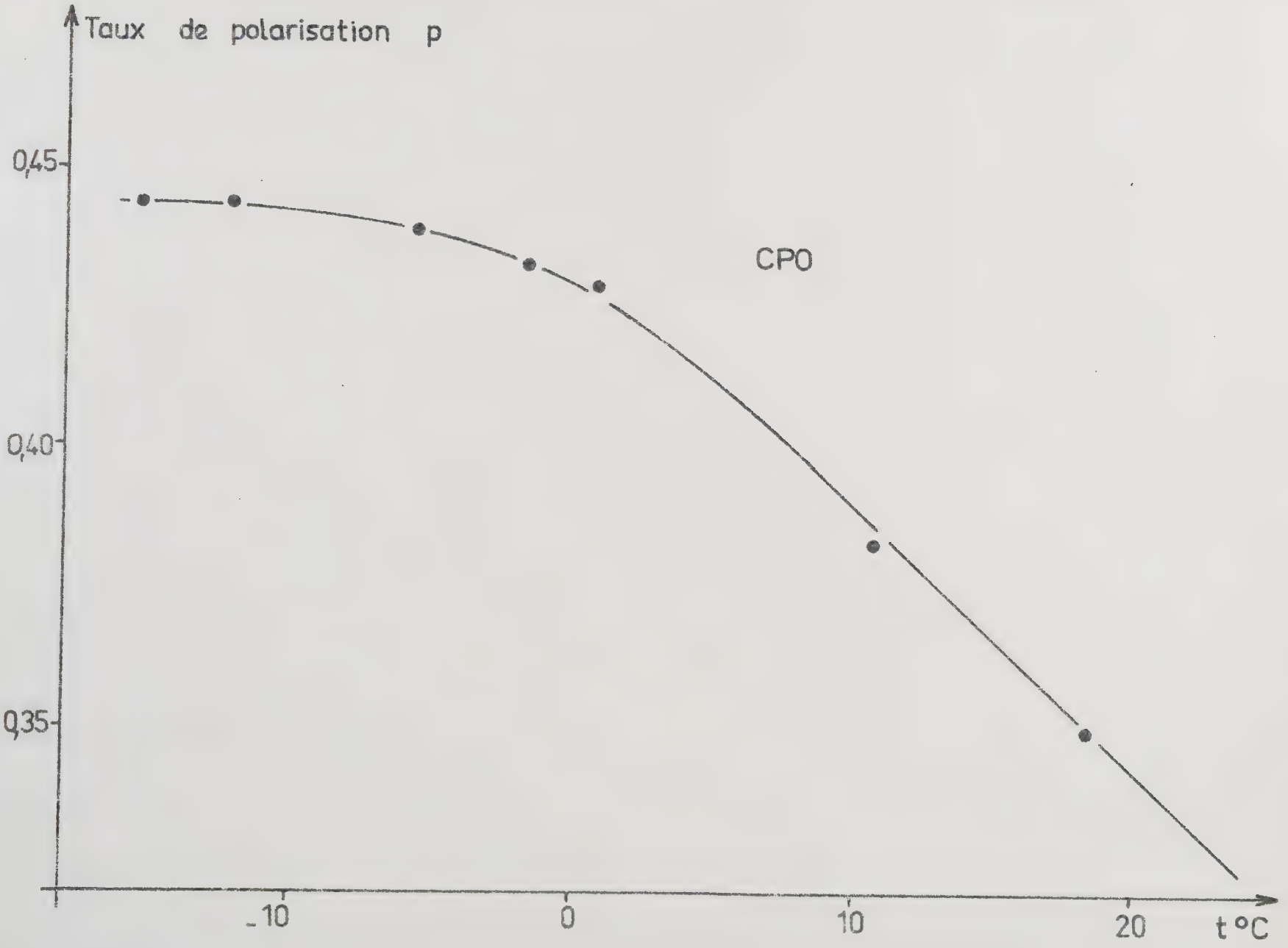
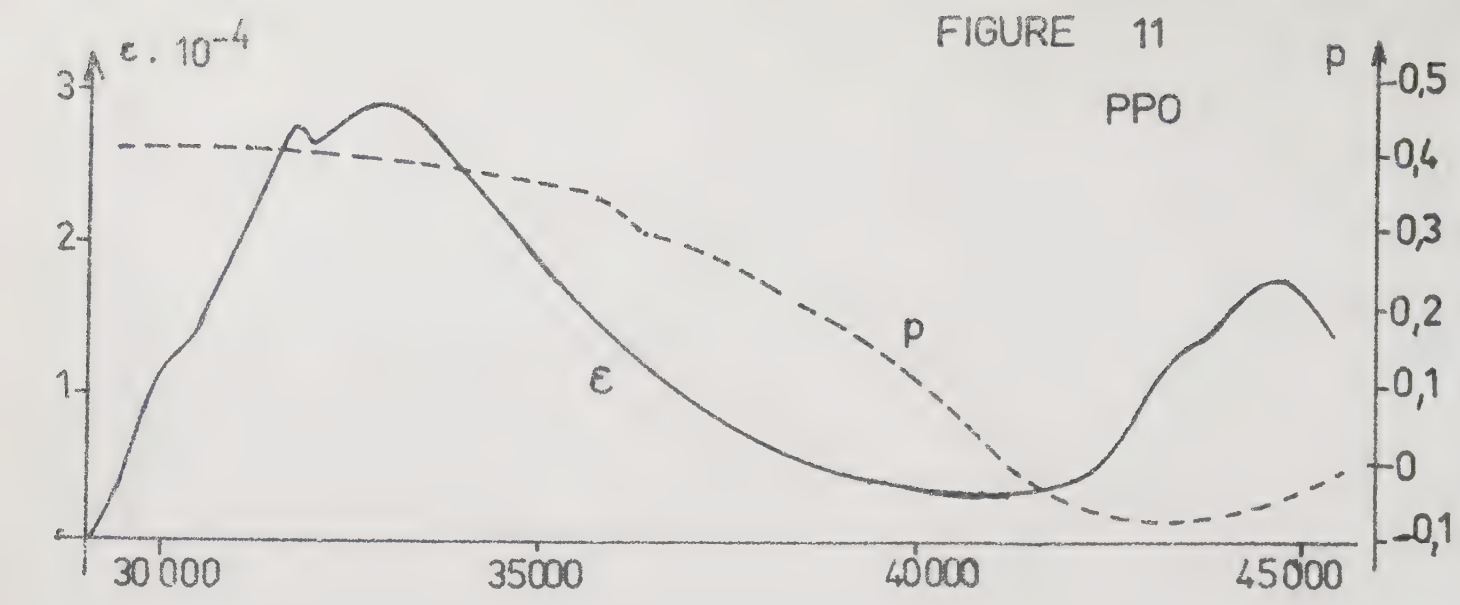
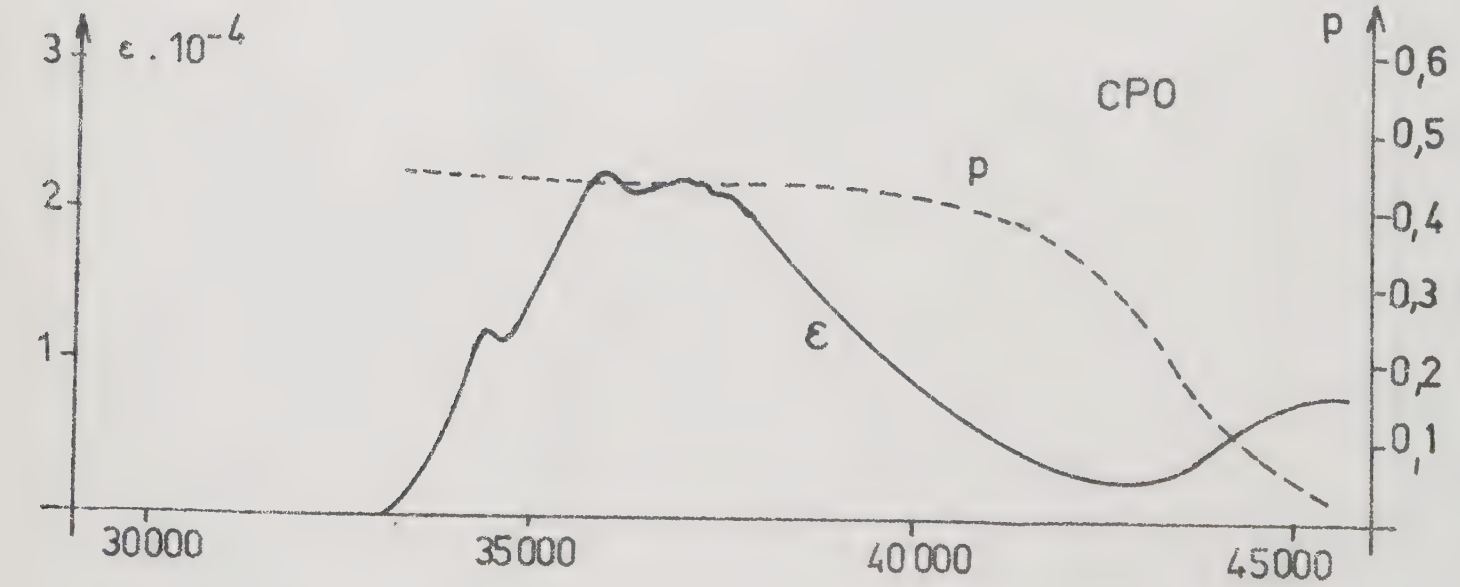
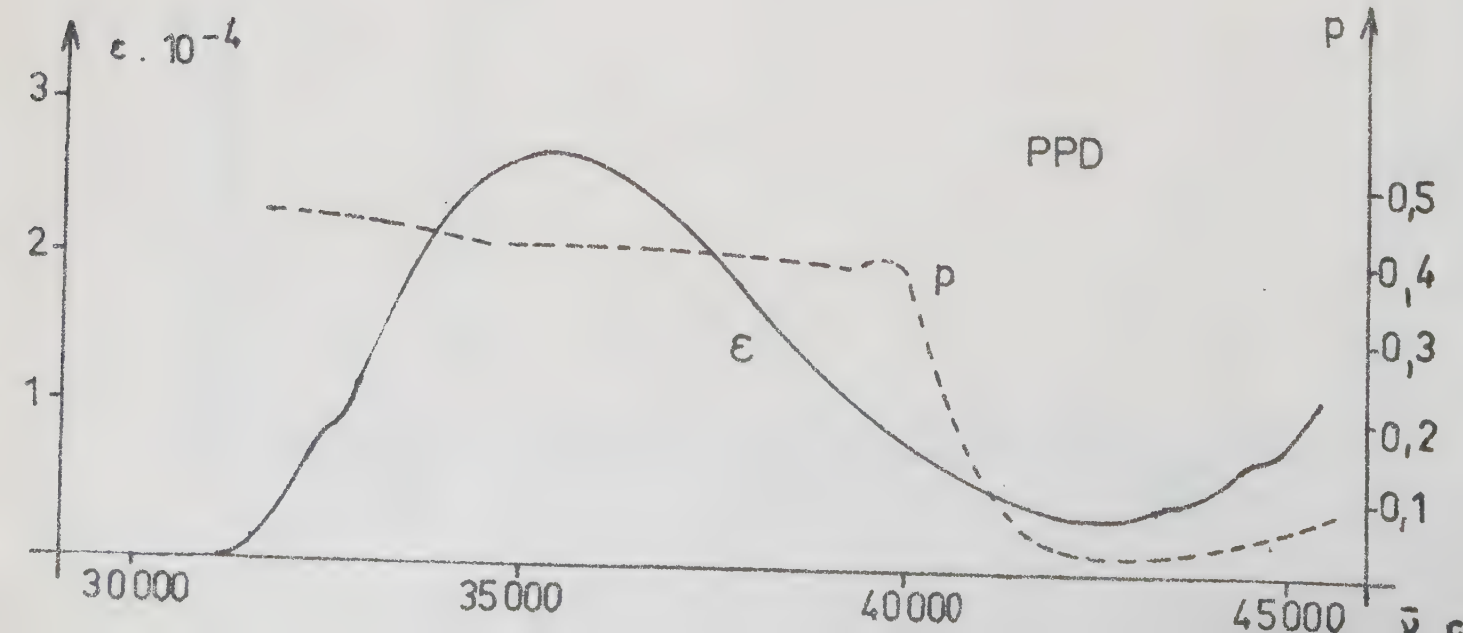


FIGURE 11


ε . 10⁻⁴
3
2
1
PPO
p
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
-0,1
p
ε
30 000
35000
40000
45000


ε . 10⁻⁴
3
2
1
CPO
p
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
p
ε
30000
35000
40000
45000


ε . 10⁻⁴
3
2
1
PPD
p
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
p
ε
30000
35000
40000
45000

est toujours voisin de 0,5, l'absorption et l'émission étant dues au même oscillateur.

Toutes nos mesures ont été effectuées en utilisant comme solvant la glycérine et en refroidissant les solutions à -16°C. Dans ces conditions, nous mesurons bien la polarisation fondamentale p_o (présence d'un palier pour des températures décroissantes) ainsi qu'il ressort de la figure 10 qui représente la variation de p en fonction de la température pour une solution de CPO (concentration 5.10^{-2} g/l ; excitation : 280 nm).

Les résultats obtenus avec les solutions de CPO, PPO et PPD sont représentés sur la figure 11, qui montre les spectres d'absorption ainsi que les variations de p en fonction du nombre d'onde $\bar{\nu}$ du rayonnement excitateur. On constate que dans le cas de PPD, substance pour laquelle α est voisin de l'unité, la valeur du taux de polarisation reste constante sur une grande partie de la première bande d'absorption. Par contre, avec les solutions de PPO, p diminue nettement pour des nombres d'onde supérieurs à 34 000 cm^{-1}, ce qui confirme la présence d'une ou de plusieurs bandes masquées à cet endroit. En ce qui concerne CPO, les ré-

sultats ne sont pas aussi clairs, le taux de polarisation étant constant sur une partie importante de la bande. Il est donc difficile de tirer, pour cette substance, des conclusions définitives ; on peut cependant penser que les bandes A et B correspondent ici à des énergies très voisines (quasi dégénérescence) et que l'orientation des oscillateurs correspondants est presque identique.

2) SOLUTIONS CONCENTREES

Lorsqu'on augmente la concentration d'une solution fluorescente, l'intensité de la luminescence croît et atteint une valeur maximale lorsque la totalité du rayonnement d'excitation est absorbée dans le volume du liquide. Pour des teneurs plus élevées, on observe dans de nombreux cas une diminution de l'intensité et cet effet, connu sous le nom d'inhibition ou d'extinction par concentration, a été mis en évidence depuis fort longtemps puisque les premiers travaux publiés à ce sujet datent de 1852. L'aspect théorique de ce phénomène a été abordé pour la première fois par VAVILOV (50) et PERRIN (51) qui envisagent un mécanisme faisant intervenir des chocs de seconde espèce. Par la suite LEVSHIN (52), KAUTSKY (53) et RABINOVITSCH (54), adoptèrent un point de vue différent en postulant la formation aux fortes teneurs en soluté, de dimères (ou polymères) non fluorescents. Néanmoins, aucune de ces deux interprétations n'est

pleinement satisfaisante et le problème reste entier à l'heure actuelle. En 1954, toutefois, la théorie de KAUTSKY connut un regain d'intérêt lorsque FÖRSTER mit en évidence, sur des solutions concentrées de pyrène [1], une bande d'émission décalée vers les grandes longueurs d'onde qu'il attribua, comme nous l'avons déjà signalé, à l'émission d'excimères.

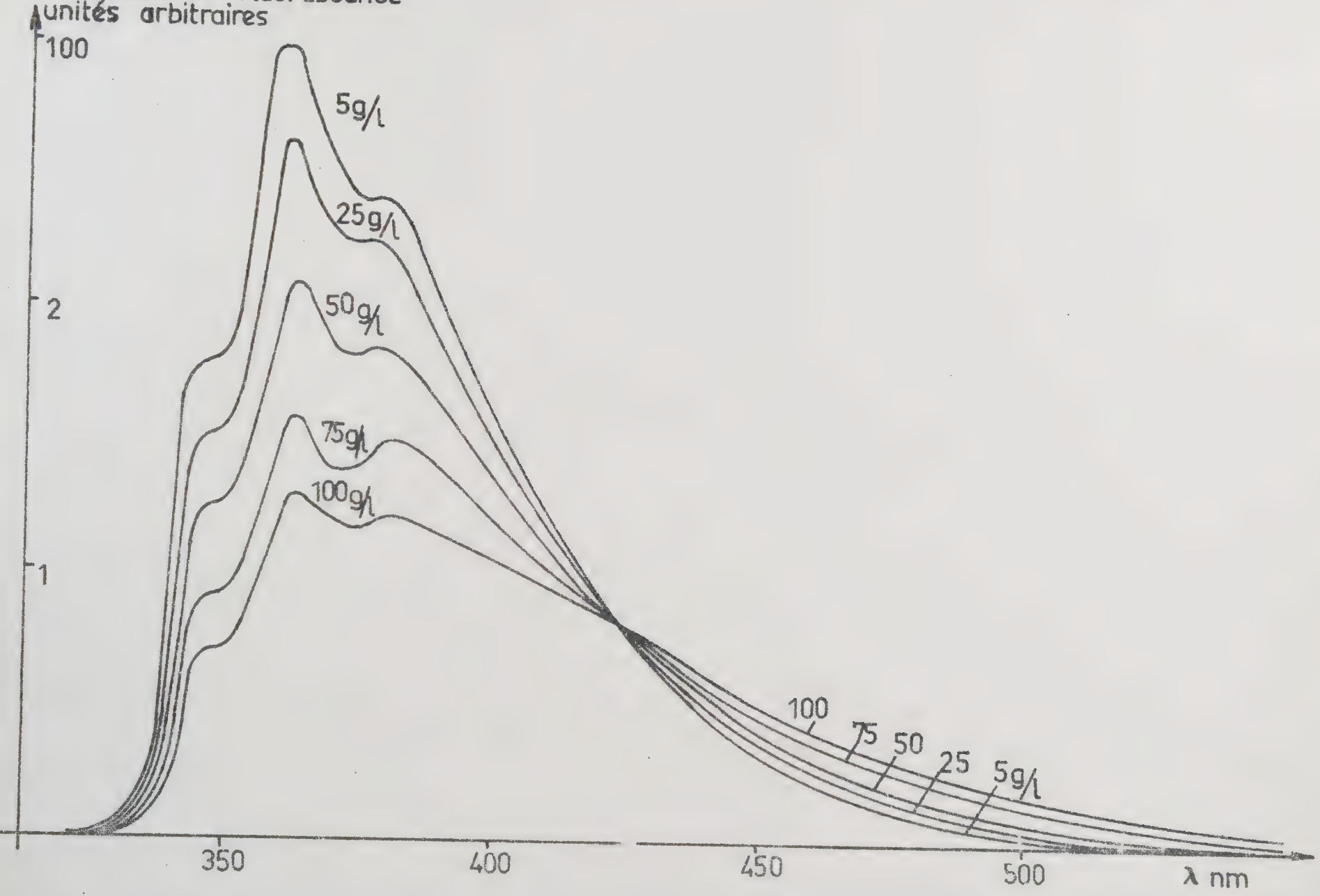
Dans cette partie de notre travail, nous avons tout d'abord repris et complété les études de BERLMAN [28] et YGUERABIDE [27] sur les excimères de PPO, en mettant en oeuvre de nouvelles techniques, notamment la mesure du déclin de la fluorescence effectuée à des températures variables. Les méthodes expérimentales étant au point, ces recherches ont ensuite été étendues, au laboratoire, par GRESSET [55], à d'autres dérivés (BPO, αNPO, αNPD et PFD).

Nous exposerons ici l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus avec des solutions dans le toluène exempt d'air, en insistant plus particulièrement sur le cas de PPO.

a) Spectres d'absorption

A l'aide d'une cuve à épaisseur variable (de 0,01 à 10 mm), nous avons tracé les spectres d'absorption des solutions à différentes concentrations (jusqu'à 15 g/l pour

FIGURE 12


Intensité de fluorescence
unités arbitraires
100
2
1
5g/l
25g/l
50g/l
75g/l
100g/l
100
75
50
25
5g/l
350
400
450
500
λ nm

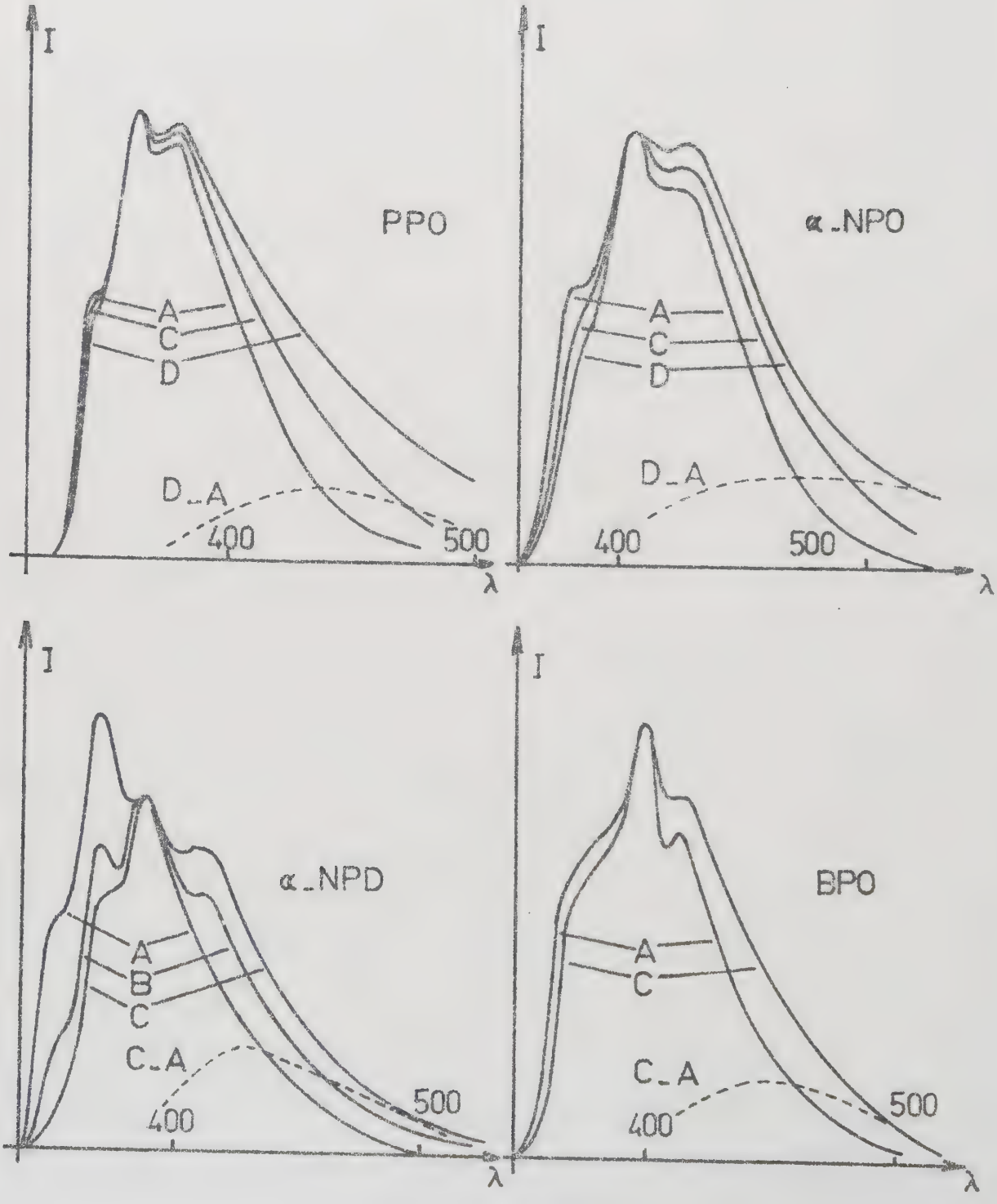
PPO et PBD 20 g/l pour PFD et 30 g/l pour α-NPO, α-NPD, BPO et CPO). Nous n'avons jamais observé une variation notable de la forme du spectre d'absorption en fonction de la teneur en soluté, ce qui confirme l'inexistence de dimères à l'état fondamental.

b) Spectres de fluorescence

La figure 12 représente les spectres de fluorescence obtenus avec des solutions de PPO à diverses concentrations. On remarque que l'augmentation de la teneur en soluté entraîne une modification sensible du spectre : l'intensité de la luminescence diminue dans le domaine des courtes longueurs d'onde (en raison de la réabsorption par la solution elle-même), alors qu'elle augmente au contraire, au-delà de 400 nm. Ce dernier phénomène s'explique en admettant l'existence de deux émissions : l'une due au monomère - dont le spectre, nettement structuré, est celui qu'on obtient aux très faibles concentrations - et l'autre due à l'eximère, située vers 420 nm.

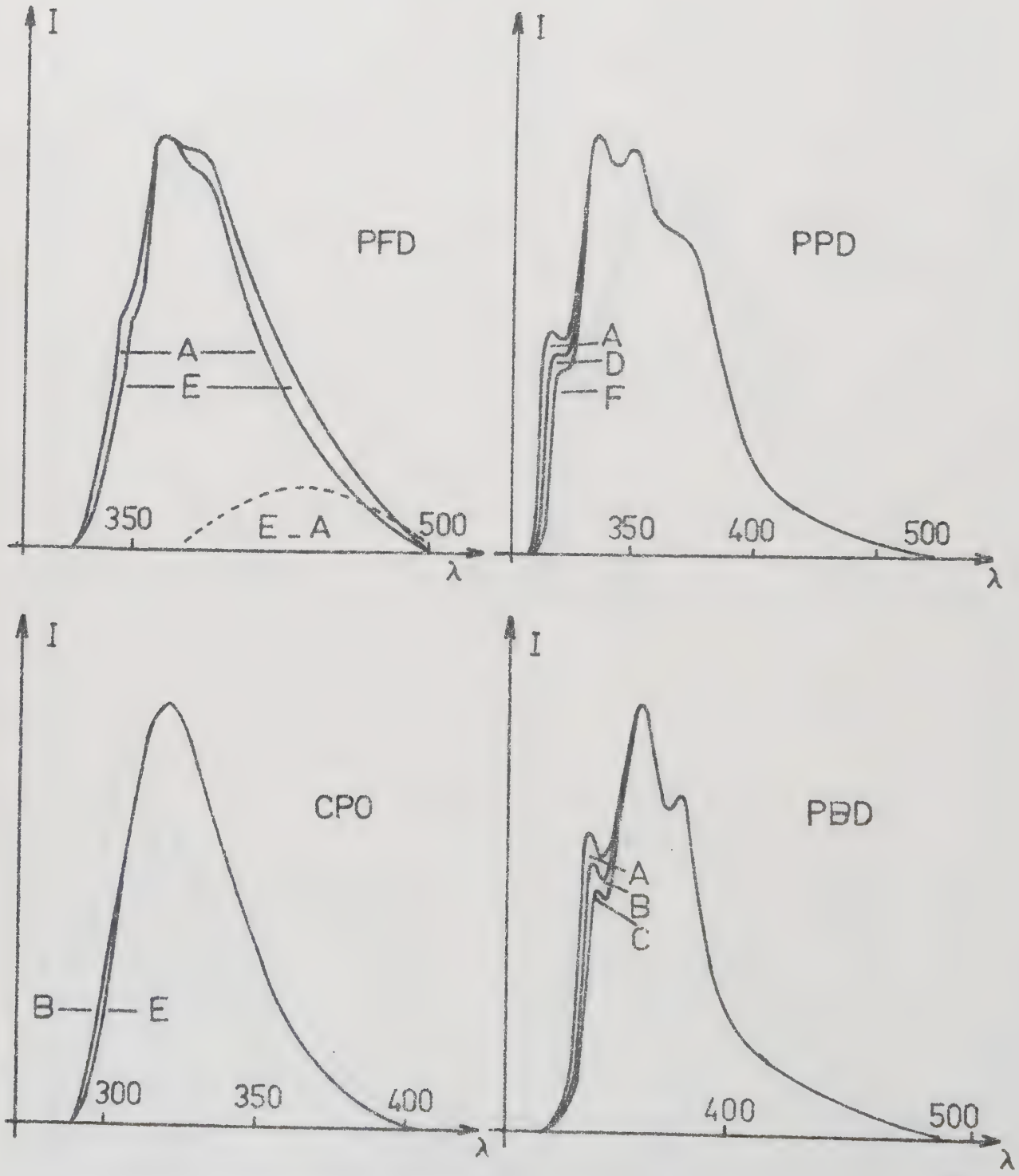
L'importance et la forme du spectre de cette seconde émission peuvent être appréciées en normalisant les courbes correspondant aux différentes concentrations, à une longueur d'onde λ_n. Cette dernière a été déterminée en calculant, pour

FIGURE 13 a



λ : Longueurs d'onde en nanomètres
Concentrations : A : 0,1 g/l B : 12,5 g/l C : 50 g/l D : 100 g/l

FIGURE 13 E



λ : Longueurs d'onde en nanomètres

Concentrations : A : 0,1 g/l B : 5 g/l C : 20 g/l D : 40 g/l
E : 50 g/l F : 80 g/l

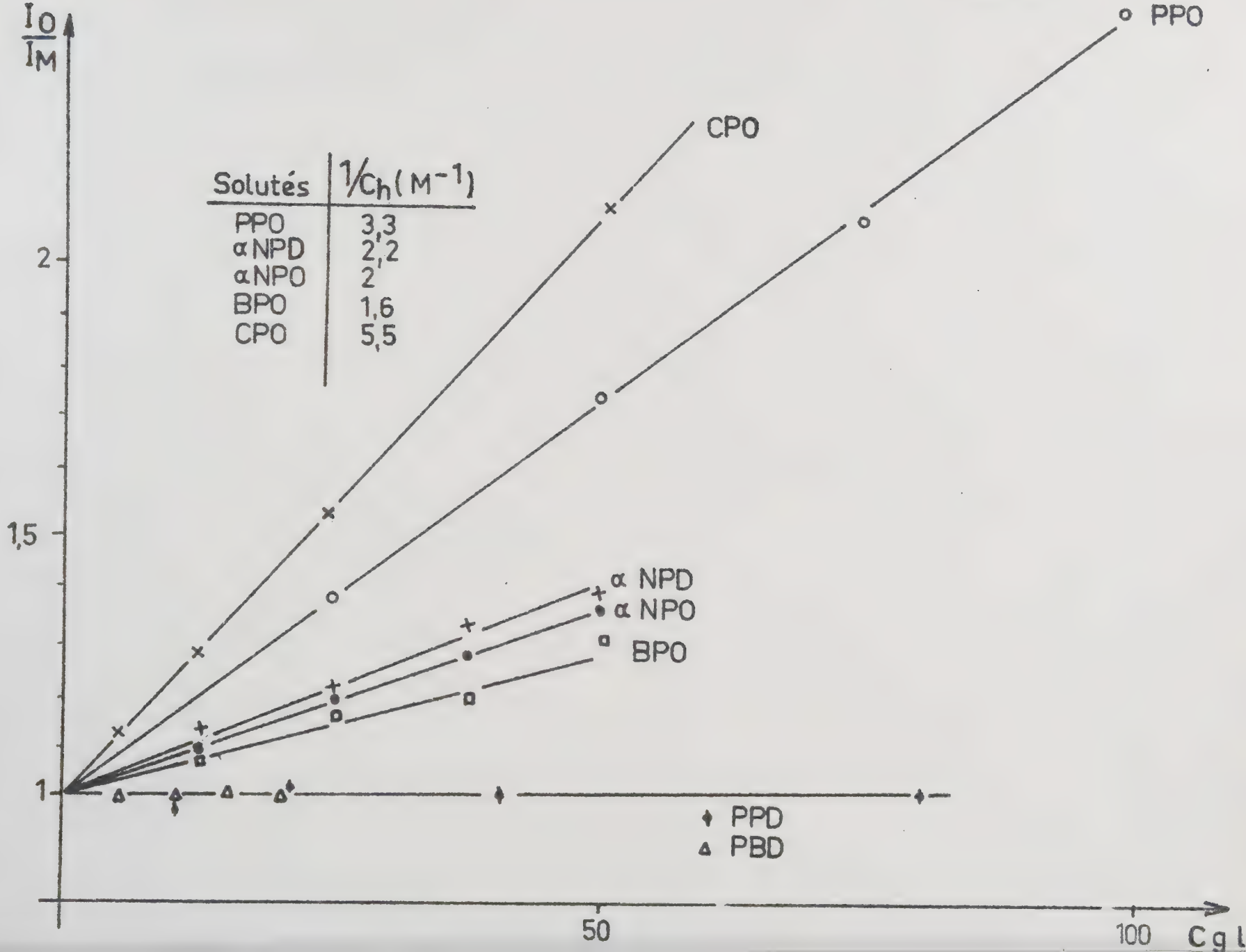
différentes longueurs d'onde λ, la valeur du rapport

$$R = \frac{I_\lambda(0,1)}{I_\lambda(50)}$$

dans lequel $I_\lambda(0,1)$ et $I_\lambda(50)$ représentent les intensités de fluorescence observées respectivement sur des solutions à faible et à forte teneur en soluté (0,1 et 50 g/l). La courbe représentative de $R(\lambda)$ possède un palier, indiquant que les deux intensités varient ici dans le même rapport, l'émission lumineuse n'étant pas affectée par les effets de concentration (réabsorption aux courtes longueurs d'onde et émission des excimères). La longueur d'onde de normalisation λ_n a été choisie au centre du palier. Les résultats des mesures spectrales concernant les divers solutés sont présentés sur les figures 13a et 13b. Dans chaque cas, nous avons également représenté le spectre d'émission de l'excimère, obtenu par différence entre les spectres correspondant à la plus faible et à la plus forte concentration. On remarquera notamment l'absence de toute structure et la faible intensité de l'émission des excimères, et l'on notera que celle-ci n'est pas observée dans le cas de CPO, PPD et PBD.

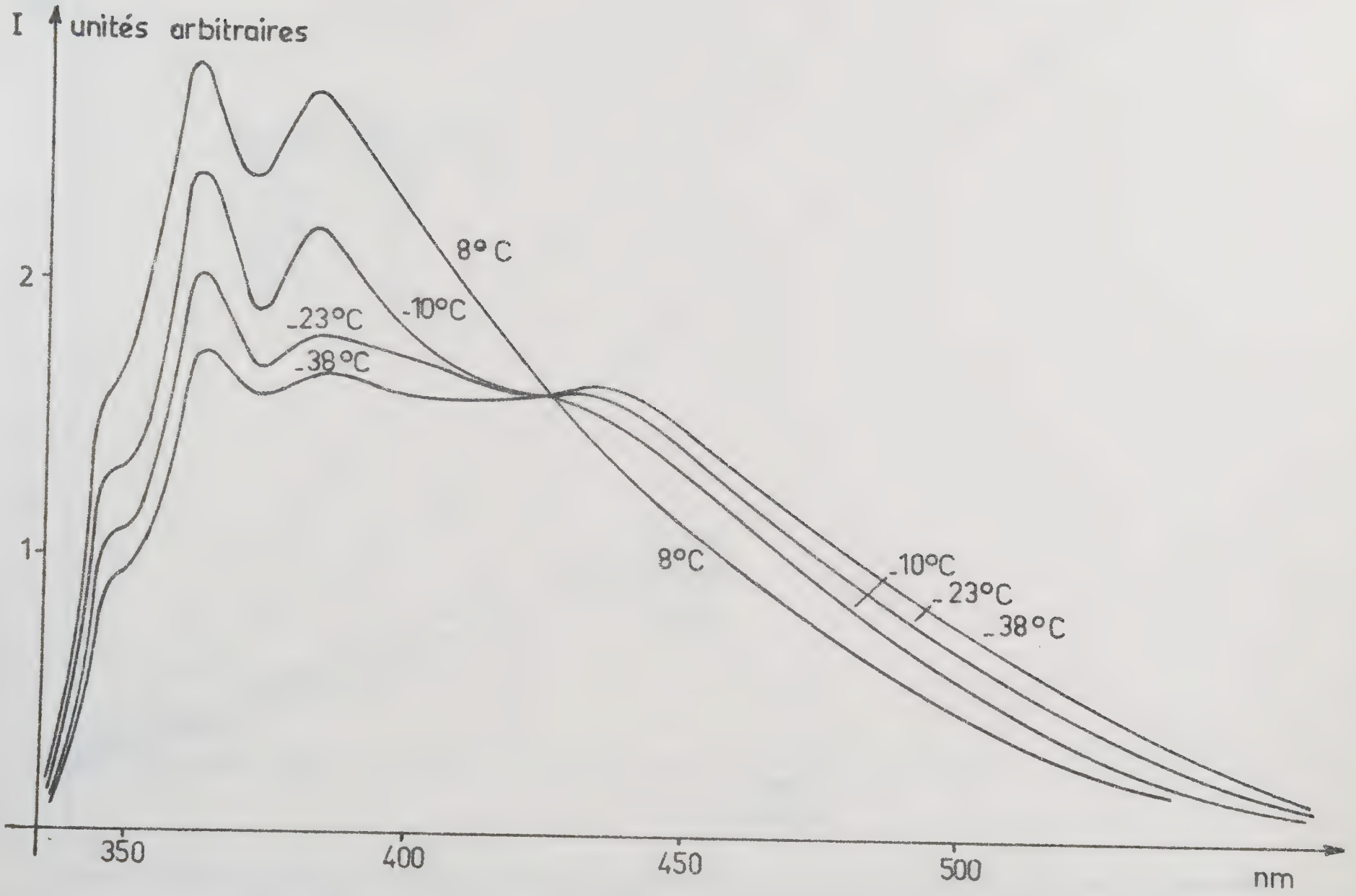
Il est également intéressant d'examiner, sur ces figures, l'emplacement de la nouvelle bande d'émission par rapport au spectre de la solution diluée. BIRKS, en effet, a montré que la différence en nombre d'onde $\Delta\bar{\nu}$ entre le maximum de l'émission

FIGURE 14



Solutés	$1/C_h (M^{-1})$
PPO	3,3
α NPD	2,2
α NPO	2
BPO	1,6
CPO	5,5

FIGURE 15


I
unités arbitraires
2
1
8° C
-10°C
-23°C
-38°C
8°C
-10°C
-23°C
-38°C
350
400
450
500
nm

de l'excimère et la bande 0-0 de la fluorescence du monomère, était remarquablement constante et égale à 6000 cm^{-1} pour toutes les substances étudiées à ce jour [16]. Cette règle dite des 6000 cm^{-1} n'est cependant plus valable dans le cas des molécules que nous avons étudiées, ainsi qu'il ressort de l'examen de la dernière colonne du tableau VI (chapitre III). Le désaccord constaté dans notre cas est probablement dû à la présence d'hétéroatomes (oxygène et azote) [22].

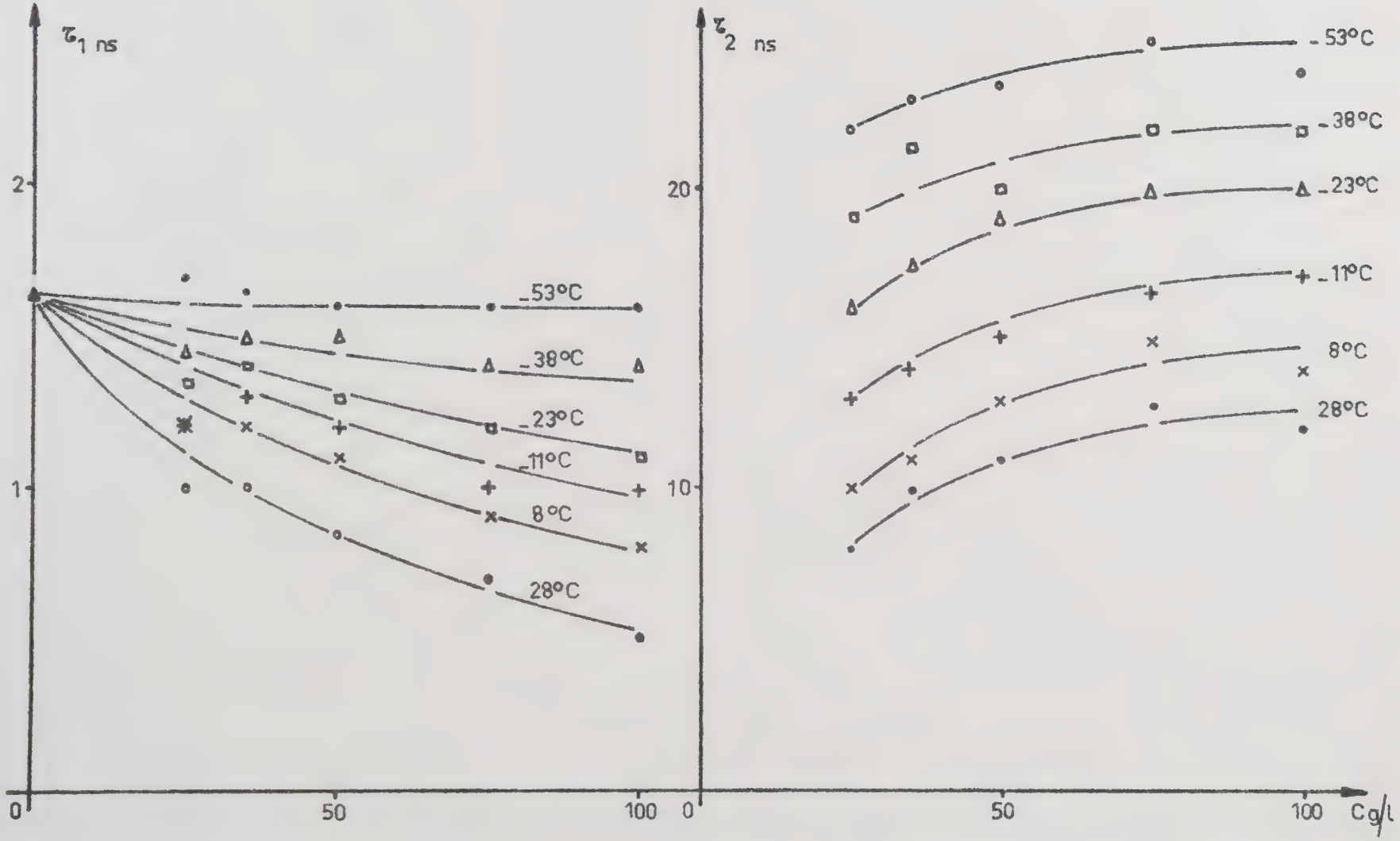
Par ailleurs nous avons constaté que l'intensité de fluorescence du monomère I_M (identifiée à l'intensité de fluorescence pour $\lambda = \lambda_n$) est une fonction homographique de la concentration c :

$$\frac{I_o}{I_M} = 1 + \frac{c}{c_h}$$

Cette relation dans laquelle I_o représente la valeur de I_M extrapolée pour une concentration nulle et c_h une constante, est en effet vérifiée dans tous les cas où la formation d'excimères ou une extinction par concentration a été mise en évidence (figure 14).

L'effet de la température sur le spectre de fluorescence d'une solution de PPO (à 75 g/l) est représenté sur la figure 15. On constate que l'importance relative de l'émission de

FIGURE 16


τ1 ns
2
1
0
50
100
-53°C
-38°C
-23°C
-11°C
8°C
28°C
τ2 ns
20
10
0
50
100
Cg/l
-53°C
-38°C
-23°C
-11°C
8°C
28°C

l'excimère tend à augmenter aux basses températures. Un comportement analogue peut être observé avec les autres solutions [55].

c) Constantes de temps de déclin de la fluorescence

L'effet de la concentration c sur le déclin de la fluorescence induite par un bref éclair lumineux est différent suivant que la substance envisagée donne lieu, ou non, à la formation d'excimères.

Dans le premier cas, pour des teneurs élevées en soluté ($c > 5.10^{-2}$ M), la loi de décroissance cesse d'être exponentielle et on voit apparaître une seconde composante plus lente dans la courbe de déclin. La variation de l'intensité lumineuse I en fonction du temps t peut alors être décrite par une somme d'exponentielles de constantes de temps τ_1 et τ_2 :

$$I = Ae^{-\frac{t}{\tau_1}} + B\,e^{-\frac{t}{\tau_2}} \qquad \text{avec} \quad \tau_1 < \tau_2$$

Nous avons constaté que les valeurs de τ_1 et τ_2 dépendent à la fois de la concentration et de la température ; les résultats obtenus à ce sujet dans le cas de PPO sont représentés sur la figure 16.

Dans le cas de substances telles que PPD et PBD, pour lesquelles aucune formation d'excimères n'a pu être mise en évidence, la décroissance de l'intensité de fluorescence s'effectue selon une loi exponentielle simple, dont la constante de temps (PPD : 1,4 ns ; PBD : 1,2 ns) est indépendante de la concentration en soluté jusqu'à la limite de solubilité (PPD : 80 g/l ; PBD : 20 g/l). Enfin, dans le cas de CPO, on constate une diminution de la constante de temps aux fortes concentrations, mais on n'observe pas de seconde composante dans le courbe de déclin.

Ces différents résultats seront discutés dans le chapitre suivant.

C H A P I T R E III

INTERPRETATION CINETIQUE DES RESULTATS ET DETERMINATION DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES

Les résultats concernant les substances qui donnent lieu à la formation d'excimères ont été interprétés en utilisant un schéma cinétique déjà employé par plusieurs auteurs [7,11]. Si on représente respectivement par M et D^* le monomère et l'excimère, par k les constantes de vitesse des réactions et par c la concentration, les processus envisagés sont les suivants :

$M^* \rightarrow M + h\nu_M$	k_{fM}	fluorescence	} du monomère
$M^* \rightarrow M$	k_{iM}	désactivation interne	} du monomère
$M^* + M \rightarrow D$	$k_{DM} \cdot c$	formation	} de l'excimère
$D^* \rightarrow M + M + h\nu_D$	k_{fD}	fluorescence	} de l'excimère
$D^* \rightarrow M + M$	k_{iD}	désactivation interne	} de l'excimère
$D^* \rightarrow M^* + M$	k_{MD}	dissociation	} de l'excimère

Nous adoptons ici, pour les constantes de vitesse , la notation proposée par BIRKS [13] et comme cet auteur, nous utiliserons également les quantités k_M , k_D , X et Y définies par les relations :

$$k_M = k_{fM} + k_{iM}$$

$$k_D = k_{fD} + k_{iD}$$

$$X = k_M + k_{DM} \cdot c$$

$$Y = k_D + k_{MD}$$

Considérons une solution fluorescente excitée par un éclair lumineux infiniment bref. Les concentrations en monomère excité ([M*]) et en excimère ([D*]) sont des solutions du système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{d[M^*]}{dt} = - X\,[M^*] + k_{MD}\,[D^*]$$

$$\frac{d[D^*]}{dt} = - Y\,[D^*] + k_{DM}\,c\,[M^*]$$

On montre facilement [13] que la variation en fonction du temps, de l'intensité de fluorescence I(t) est donnée par l'expression :

$$I(t) = \frac{\tau_1\tau_2}{\tau_2-\tau_1}[M^*]_o \left\{ [k_{fM}(k_M-1/\tau_2)+k_{fD}k_{DM}\cdot c]\ e^{-t/\tau_1} + [k_{fM}(1/\tau_1-k_M)+k_{fD}k_{DM}\cdot c]\ e^{-t/\tau_2} \right\}$$

avec $$1/\tau_1 = \frac{1}{2}\left\{ X + Y + \left[(Y - X)^2 + 4\ k_{DM}k_{MD}\cdot c \right]^{1/2} \right\} \qquad (2)$$

$$1/\tau_2 = \frac{1}{2}\left\{ X + Y - \left[(Y - X)^2 + 4\ k_{DM}k_{DM}\cdot c \right]^{1/2} \right\} \qquad (3)$$

$[M^*]_o$ désignant le nombre de molécules de soluté excitées à l'instant initial.

Par ailleurs, lorsque la luminescence est induite par un flux lumineux continu, les intensités de fluorescence du monomère (I_M) et de l'excimère (I_D) s'expriment par les relations (13) :

$$I_M = \frac{[M^*]_o k_{fM} Y}{Yk_M + k_{DM}k_D\cdot c}$$

$$I_D = \frac{[M^*]_o k_{fD}k_{DM}\cdot c}{Yk_M + k_{DM}\cdot k_D\cdot c}$$

Remarquons que I_M est une fonction homographique de la concentration :

$$1/I_M = (1/I_{Mo})\ (1 + c/c_h)$$

avec $$I_{Mo} = [M^*]k_{fM}/k_M$$

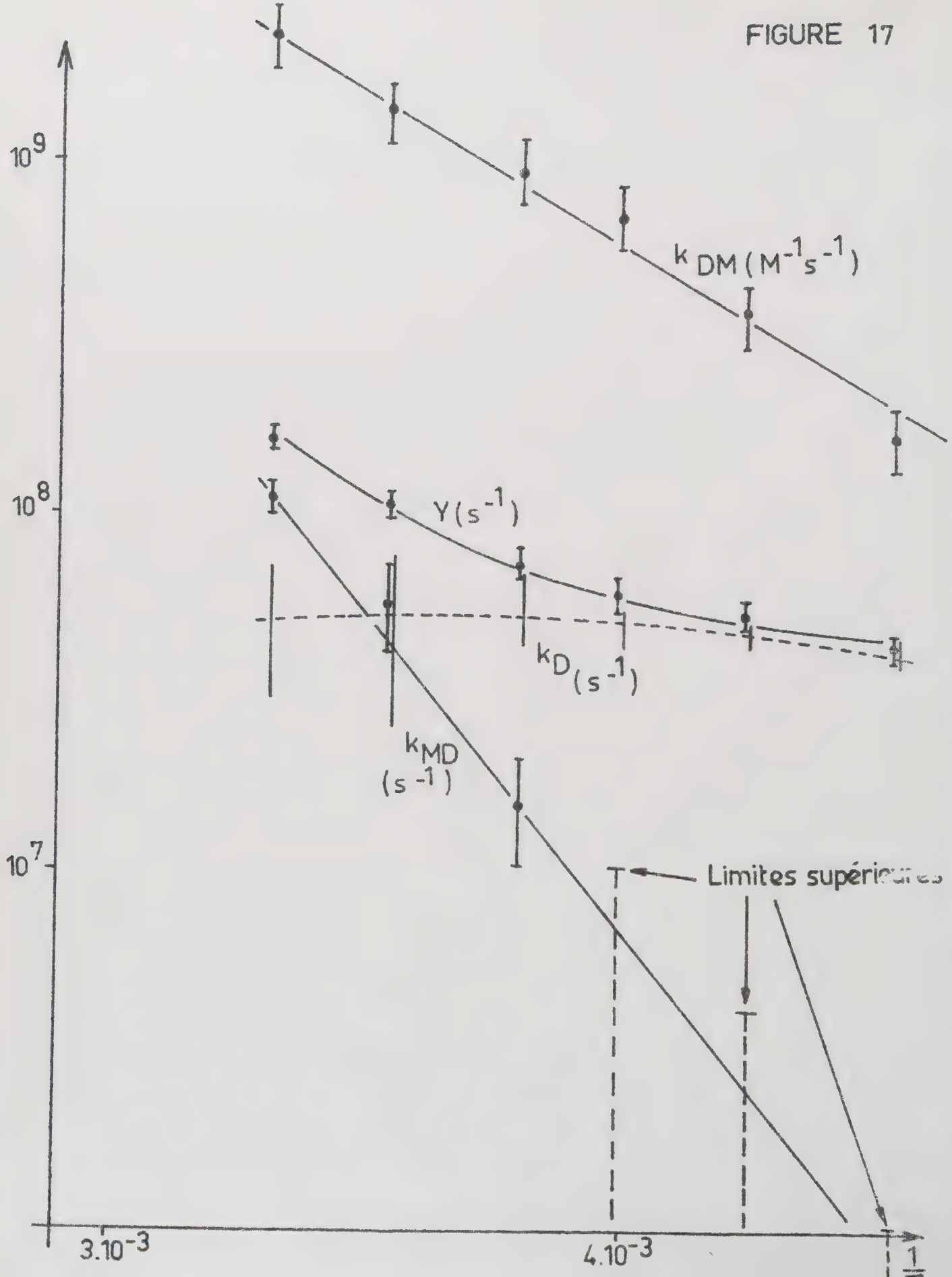
et $$c_h = k_M\ (k_D+k_{MD})/k_D k_{DM} \qquad (4)$$

Les résultats expérimentaux, à savoir la présence de deux composantes dans le déclin de la fluorescence et la loi de variation de luminescence du monomère en fonction de la teneur en soluté sont donc décrits d'une manière satisfaisante par ces expressions, ce qui confirme la validité du schéma cinétique adopté. Nous pouvons maintenant déterminer les divers paramètres caractéristiques du phénomène étudié, notamment les constantes de vitesse des réactions considérées, ainsi que l'énergie de liaison et le rendement quantique des excimères.

1) <u>EVALUATION DES CONSTANTES DE VITESSE ET VARIATION DE CELLES-CI EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.</u>

Les constantes de vitesse ont été évaluées en comparant les courbes expérimentales donnant les variations de τ_1 et de τ_2 en fonction de la concentration en soluté (figure 16)

FIGURE 17


10^9
10^8
10^7
$k_{DM}(M^{-1}s^{-1})$
$Y(s^{-1})$
$k_D(s^{-1})$
k_{MD}
(s^{-1})
Limites supérieures
3.10^{-3}
4.10^{-3}
$\frac{1}{T}$

à celles calculées à l'aide des expressions (2) et (3), pour diverses valeurs des paramètres k_{DM} , k_{MD} et Y (*). Ceux-ci peuvent ainsi être déterminés, avec une précision de l'ordre de 20 %, aux différentes températures.

La figure 17 représente (en coordonnées semi-logarithmiques) les variations de ces paramètres en fonction de l'inverse de la température absolue, dans le cas du PPO et montre que la loi d'Arrhénius s'applique :

$$k_{DM} = k'_{DM} \exp (- W_{DM}/kT)$$

et

$$k_{MD} = k'_{MD} \exp (- W_{MD}/kT)$$

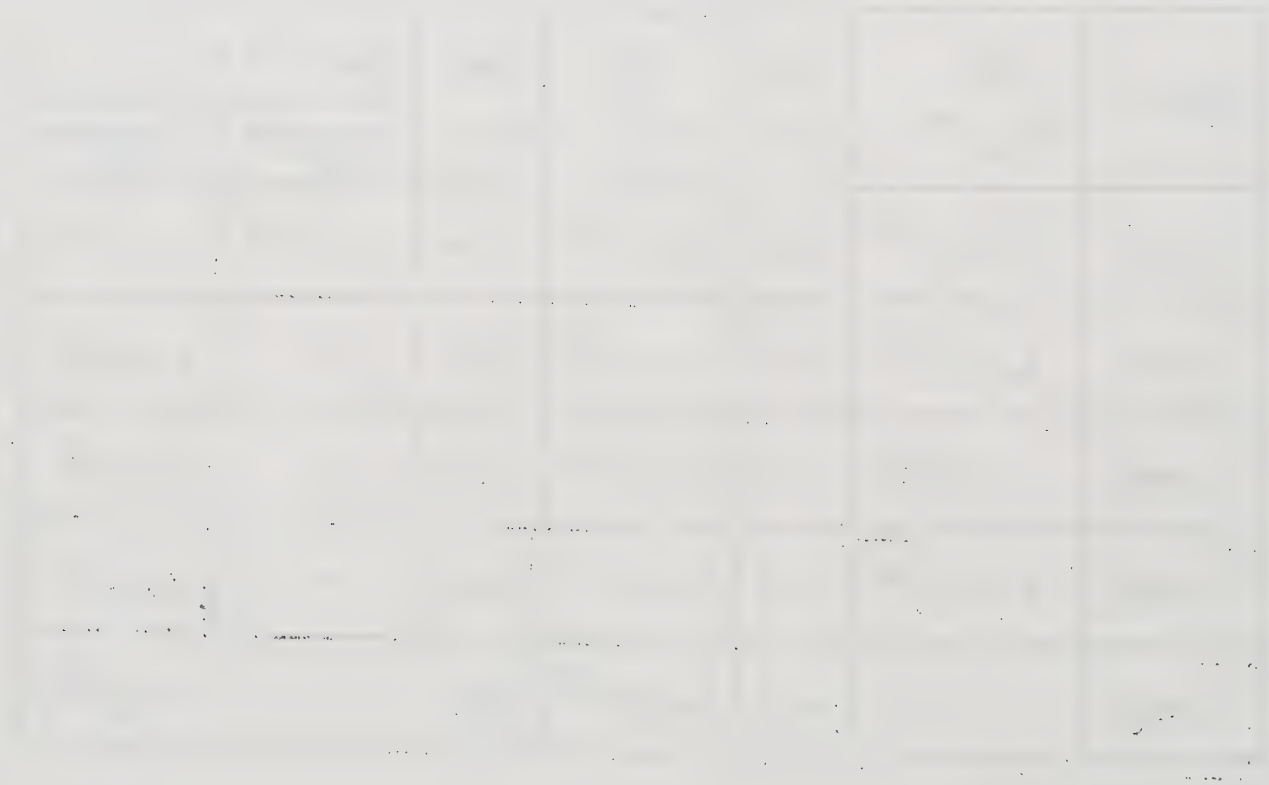
où k désigne la constante de Boltzmann, et k' et W, respectivement, les facteurs de fréquence et les énergies d'activation pour la formation (indice DM) et la dissociation (indice MD) de l'excimère. Les valeurs de ces différentes grandeurs déduites des courbes expérimentales, sont rassemblées dans le tableau V.

Dans les dernières colonnes de ce tableau, nous indiquons, pour chaque soluté, la valeur de k_{DM} mesurée à 20°C

(*) La valeur de $k_M = 1/\tau$ qui figure dans l'expression de X, est déterminée à partir de la durée moyenne d'émission τ de solutions très diluées.

TABLEAU V

Soluté	k'_{DM} (M^{-1} s^{-1})	W_{DM} (eV)	k'_{MD} (s^{-1})	W_{MD} (eV)	$k_{DM}(20°)$ M^{-1} s^{-1}	
					relation (5)	valeurs exp.
PPO	$2,0.10^{12}$	0,17	$9,0.10^{13}$	0,36	$10,3.10^{9}$	$1,8.10^{9}$
BPO	$1,3.10^{12}$	0,13	$2,0.10^{14}$	0,31	"	$8,6.10^{9}$
α-NPO	$1,2.10^{12}$	0,12	$1,8.10^{12}$	0,21	"	$10,5.10^{9}$
α-NPD	$2,0.10^{12}$	0,15	$5,0.10^{12}$	0,29	"	$6,0.10^{9}$
PFD	$8,7.10^{11}$	0,13	$1,4.10^{14}$	0,32	"	$6,0.10^{9}$



et celle fournie par l'expression théorique de la constante de vitesse des réactions bimoléculaires contrôlées par la diffusion [56,57] :

$$k_t = 8\ RT\ /\ 3000\ \rho$$

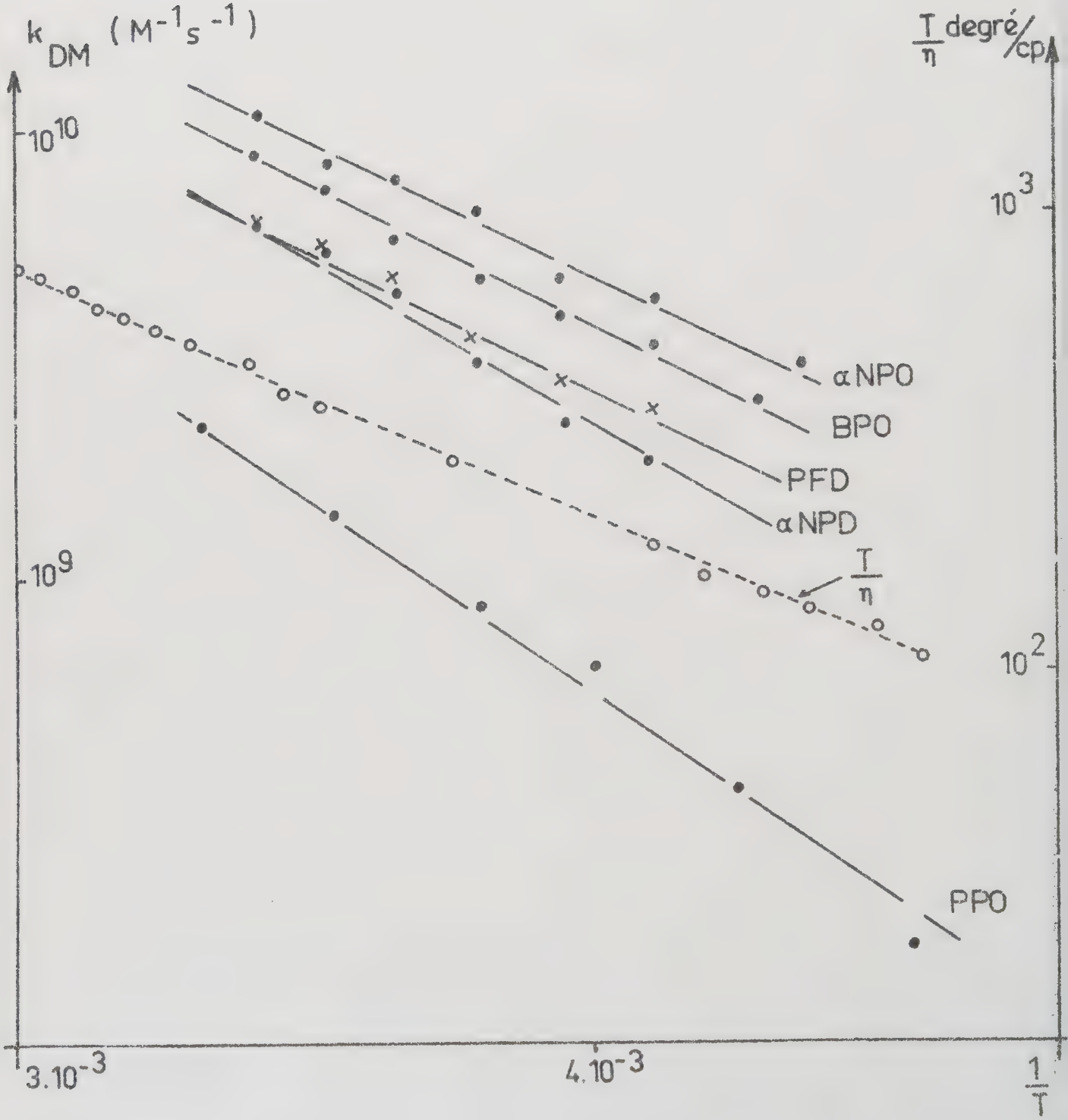
où R représente la constante des gaz parfaits et ρ la viscosité du solvant. Rappelons que cette expression a été établie pour des molécules sphériques. Dans l'hypothèse où elle s'applique au cas des molécules envisagées dans ce travail, les différences entre les valeurs expérimentales et théoriques de k_{DM} observées dans le cas de PPO, α-NPD et PFD peuvent s'expliquer par une probabilité de formation de l'excimère, au cours d'un choc, inférieure à l'unité.

Par ailleurs la relation (5) permet également d'obtenir la valeur théorique (W_t) de l'énergie d'activation W_{DM}. En effet la constante de vitesse k_t est proportionnelle à la quantité $\frac{T}{\rho}$ et de plus on a [58] :

$$\frac{T}{\rho} \propto e^{\frac{W_t}{kT}}$$

où W_t représente l'énergie d'activation correspondant au seul processus de diffusion dans le solvant. Cette énergie,

FIGURE 18


k DM (M-1 s-1)
T/η degré/cp
10^10
10^9
10^3
10^2
αNPO
BPO
PFD
αNPD
T/η
PPO
3.10-3
4.10-3
1/T

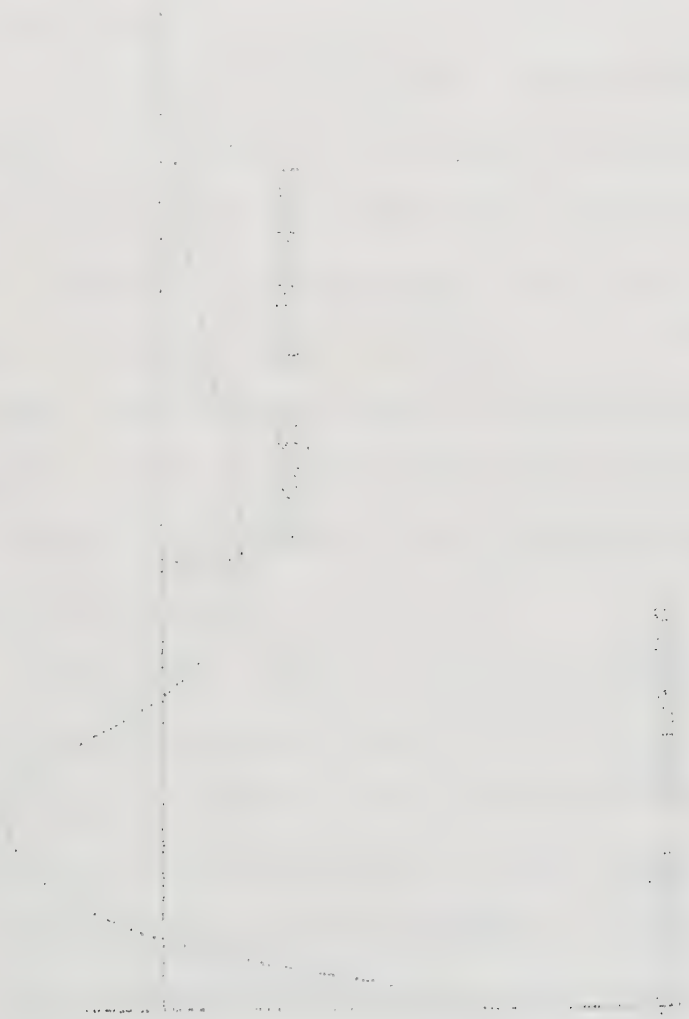
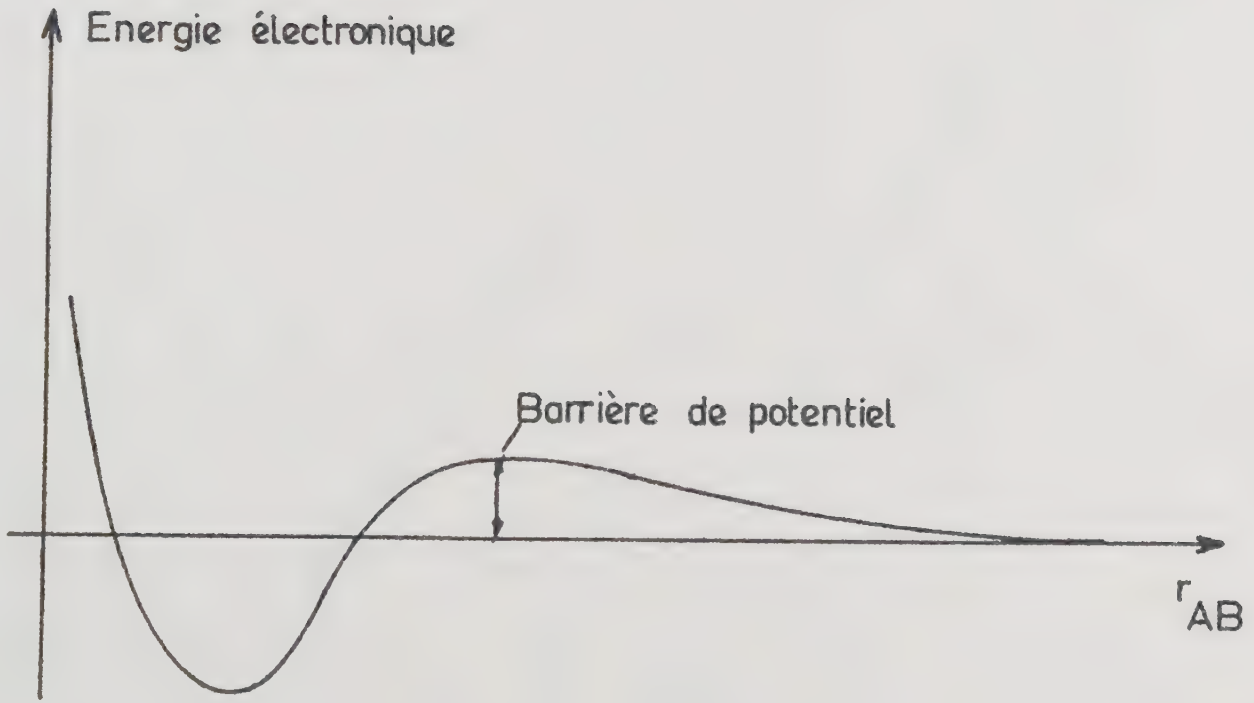


FIGURE 19



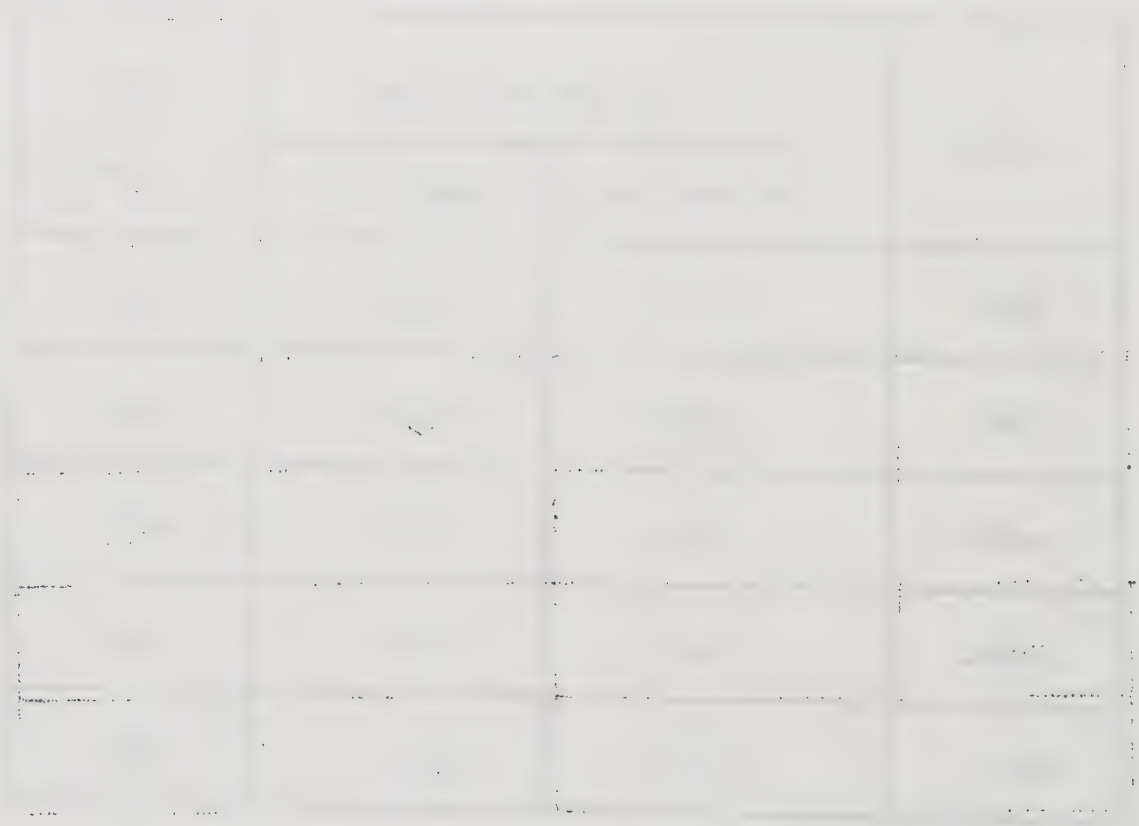
déterminée à l'aide de mesures de viscosité (voir figure 18),(*) a été trouvée égale à 0,11 électron-volt pour le solvant utilisé (toluène). En examinant le tableau V on remarque que les valeurs expérimentales de W_{DM} sont nettement supérieures à 0,11 électron-volt dans le cas de PPO et α-NPD. Ce désaccord traduit l'existence d'une énergie d'activation autre que celle due à la diffusion. En d'autres termes, la courbe donnant l'énergie électronique du dimère en fonction de la distance r_{AB} des deux molécules constituantes, présente un maximum (barrière de potentiel, voir figure 19) dont la valeur peut atteindre 0,05 eV dans le cas de PPO. Cet effet, qui n'a jamais été observé lors de travaux antérieurs, est peut être dû au fait que nous sommes en présence de molécules polaires. Cette interprétation sera développée plus en détail dans la partie théorique.

Remarquons, enfin, qu'il est possible de confronter les résultats des mesures spectrales et de durées de vie grâce au paramètre c_h. En effet, la valeur de ce dernier peut être, soit déterminée expérimentalement à partir de la variation de I_M en fonction de la concentration en soluté, soit calculée à l'aide de la relation (4). Ainsi que l'examen du tableau VI

(*) Les mesures de viscosité ont été effectuées avec un viscosimètre Hoeppler (type BH).

TABLEAU VI

Soluté	c_h (moles/litre)		$\Delta\bar{\nu}$ (cm^{-1})
	valeurs exp.	formule (3)	
PPO	0,30	0,78	7300
BPO	0,62	0,54	4700
α-NPO	0,50	0,47	4800
α-NPD	0,45	0,52	5200
PFD	0,21	0,19	8300



permet de le constater, l'accord est généralement satisfaisant sauf dans le cas de PPO. Une telle anomalie, pour des solutions de cette substance dans le cyclohexane, avait déjà été mise en évidence par YGUERABIDE [29], qui signalait toutefois un désaccord beaucoup plus important (mesures spectrales : $c_h = 0,07$, mesures de durées de vie : $c_h = 0,20$). Cet auteur a interprété ce fait en admettant la présence dans les solutions concentrées, d'aggrégats de molécules de soluté à l'état fondamental. Nos observations ne semblent pas en faveur d'une telle hypothèse, puisque l'anomalie n'est pas observée pour les autres solutés, dont la structure et la solubilité sont très voisines de celles de PPO. Nous n'avons cependant pu donner une interprétation satisfaisante de ce résultat.

2) RENDEMENT QUANTIQUE DE L'EXCIMERE

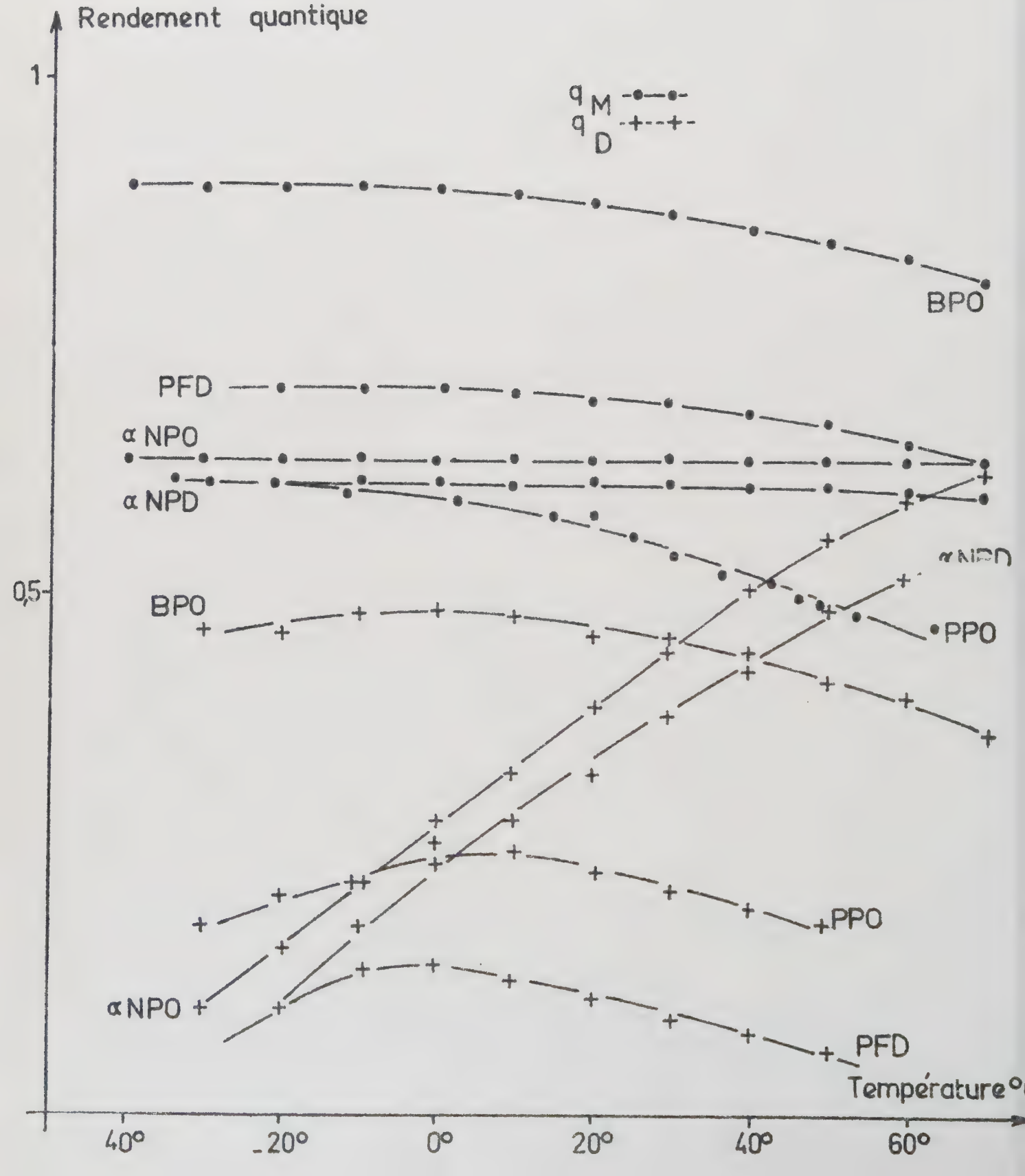
Parmi les divers paramètres caractérisant l'émission de l'excimère, le rendement quantique maximal $q_D^{(*)}$ est celui qui peut être obtenu avec le plus de précision, car il peut être exprimé en fonction de quantités aisément mesurables [10] :

(*) Ce rendement, défini par la relation

$$q_D = k_{fD} / k_{fD} + k_{iD}$$

est celui que l'on observerait à une concentration infinie, pour laquelle le processus de dissociation devient négligeable.

FIGURE 20


Rendement quantique
1
0,5
q_M
q_D
BPO
PFD
α NPO
α NPD
BPO
PPO
PPO
α NPO
PFD
Température °C
40°
-20°
0°
20°
40°
60°

$$q_D = \frac{I_D}{I_M} \cdot \frac{c_h}{c} \cdot q_M$$

où q_M désigne le rendement quantique du monomère (pour $c \longrightarrow 0$). Les valeurs du rapport I_D / I_M et de q_M ont été déterminées, à différentes températures, respectivement sur des solutions à 50 g/l et à 0,1 g/l. Les courbes donnant les variations de q_M et de q_D pour les divers solutés, sont représentées sur la figure 20. On remarquera notamment que toutes les courbes relatives à q_D possèdent, dans un certain domaine de température, une pente positive. Cet effet, dont l'importance est inversement proportionnelle à l'énergie de liaison des excimères (voir tableau VII), pourrait s'expliquer par une diminution de la probabilité de désexcitation radiative de l'excimère (k_{fD}) lors du refroidissement. Différents travaux théoriques [17,19] ont, en effet, montré que le moment dipolaire de la transition $D^* \longrightarrow D_o$ (émission d'un photon par le dimère) dépend de l'orientation relative des deux molécules. Dans l'hypothèse où celles-ci possèdent une certaine liberté de mouvement réciproque, une augmentation de l'agitation thermique doit entraîner un accroissement de k_{fD}. Signalons à ce propos une observation faite par SEIDEL[38] sur le pyrène : la courbe représentative de q_D en fonction de la température présente pour les faibles valeurs de celle-ci (inférieures à -20°C) un palier dont l'existence pourrait

s'expliquer d'une manière analogue. La faible importance de cet effet dans le cas du pyrène serait, dans notre hypothèse, due à la valeur élevée de l'énergie de liaison des excimères (≈ 0,4 eV), propriété qui traduit une mobilité moins grande des constituants.

3) ENERGIES DE LIAISON

Pour chaque soluté l'énergie de liaison B a été déterminée à l'aide de trois méthodes. La plus rigoureuse, due à DOLLER et FORSTER [59], est fondée sur la relation simple qui existe entre les énergies d'activation de formation W_{DM} et de dissociation W_{MD} de l'excimère, à savoir :

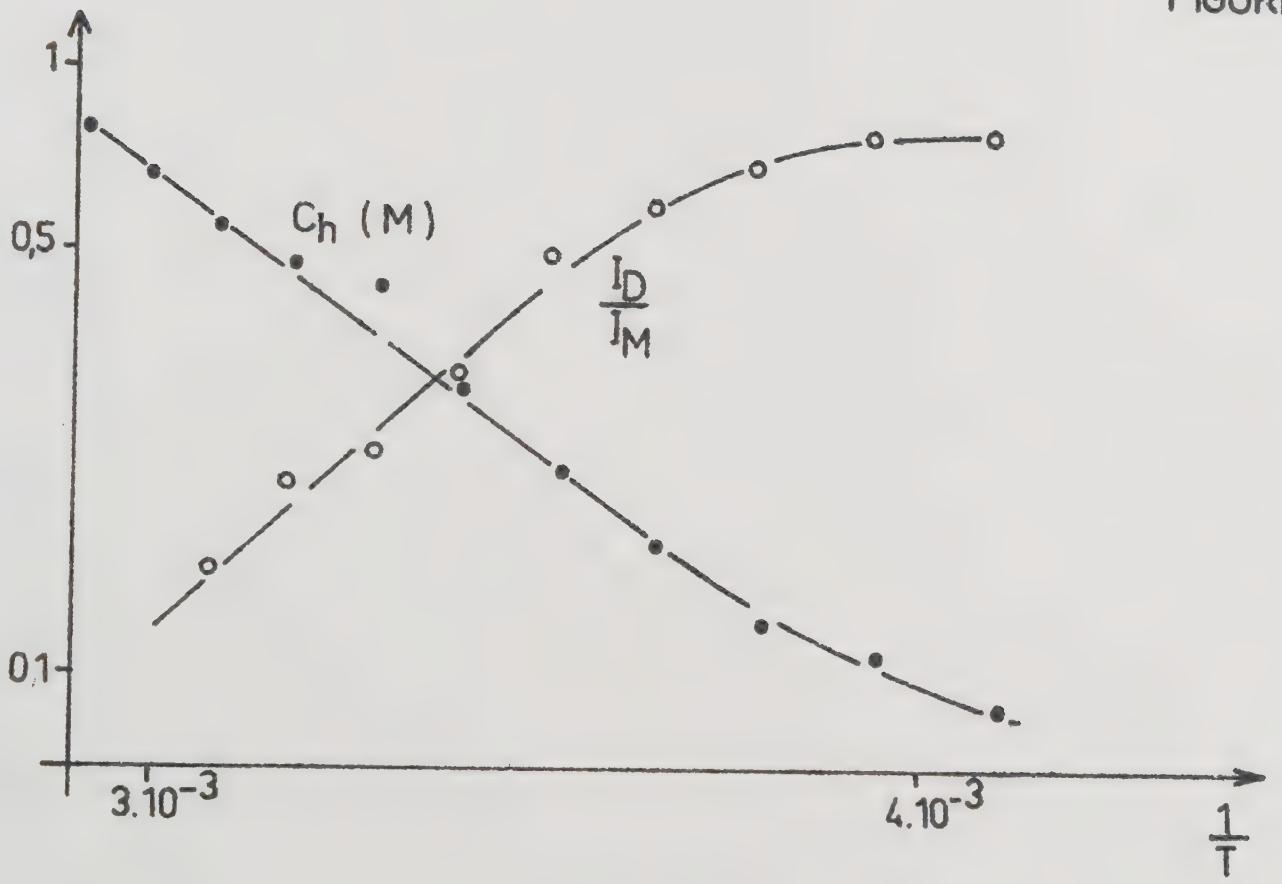
$$B = W_{MD} - W_{DM}$$

Les résultats ainsi obtenus sont cependant imprécis en raison des incertitudes sur W_{MD} et W_{DM}.

Une deuxième méthode utilise l'expression donnant la variation de c_h en fonction de la température absolue T. En négligeant l'influence de celle-ci sur k_M et k_D, on a [38] :

$$c_h = \frac{k_M}{k'_{DM}} e^{\frac{W_{DM}}{kT}} + \frac{k_M k'_{MD}}{k_D k'_{DM}} e^{\frac{-W_{MD}+W_{DM}}{kT}}$$

FIGURE 21



La courbe représentative de la variation de ln c_h en fonction de 1/T (figure 21) est, pour les faibles valeurs de cette variable, une droite de pente $B = W_{MD} - W_{DM}$.

Enfin une dernière méthode, indiquée par BIRKS [16] est basée sur la forme asymptotique de l'expression du rapport I_D/I_M aux températures élevées :

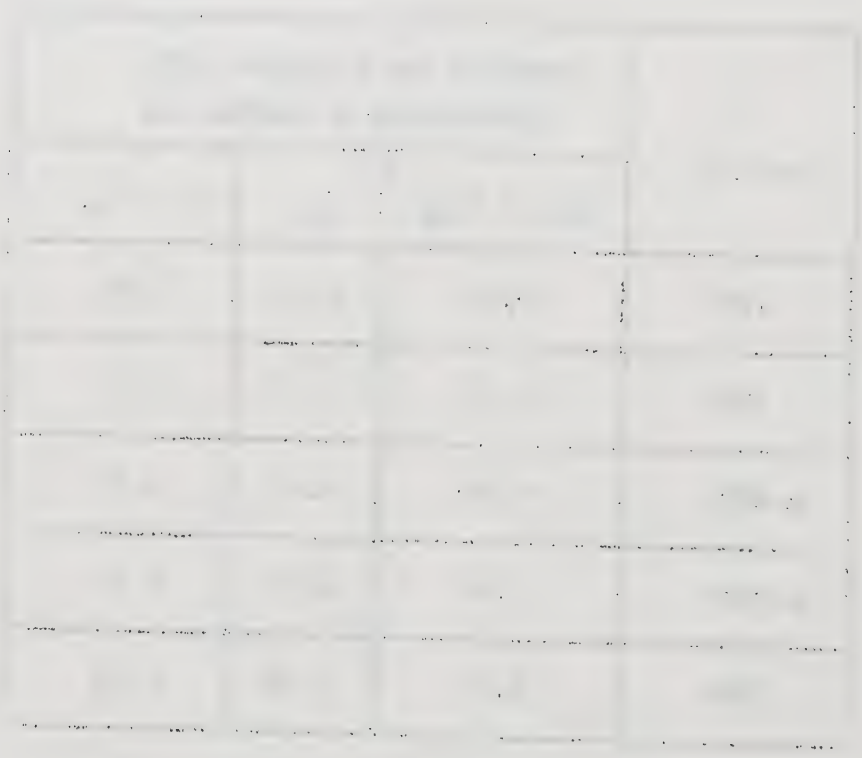
$$\left(\frac{I_D}{I_M}\right)_{T\to\infty} = \frac{k_{fD}k'_{DM}}{k_{fM}k'_{MD}}\, c\; e^{\frac{W_{MD}-W_{DM}}{kT}}$$

Cette relation permet d'obtenir la valeur de B lorsqu'on représente la variation du rapport I_D/I_M en fonction de 1/T, en coordonnées semilogarithmiques (figure 21).

L'accord entre les résultats obtenus à l'aide de ces différentes méthodes est satisfaisant, ainsi qu'en témoignent les valeurs de B rassemblées dans le tableau VII. D'une manière générale, les énergies de liaison observées sont faibles et comparables à celles trouvées par BIRKS [10] pour le benzène et ses dérivés méthylés.

TABLEAU VII

Soluté	Energie de liaison (eV) déterminée à partir de		
	$W_{MD} - W_{DM}$	c_h	I_D / I_M
PPO	0,19	0,23	0,19
BPO	0,18	0,15	0,18
α-NPO	0,09	0,09	0,10
α-NPD	0,14	0,11	0,13
PFD	0,19	0,16	0,19



C H A P I T R E IV

CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE MOLECULAIRES

Si la cinétique du processus de formation des excimères semble bien établie - les résultats acquis dans la première partie de cette étude confirmant la validité du schéma donné initialement par FÖRSTER - , il n'en est pas de même en ce qui concerne l'origine des forces de liaison assurant la cohésion du dimère. Ainsi que nous l'avons déjà signalé, diverses théories ont été successivement proposées pour en rendre compte, la plus récente résultant des travaux de KONIJNENBERG [19], TANAKA [20] et AZUMI [23] et faisant appel à une interaction de configuration entre un état excitonique moléculaire et un état résonant de transfert de charge.

Il nous a donc paru intéressant de consacrer à ce problème la seconde partie de notre travail, et plus précisément de rechercher si le modèle de KONIJNENBERG permettrait une interprétation correcte de nos résultats expérimentaux. La vérification de ce modèle était ici particulièrement instructive puisqu'elle

portait sur des composés de structures très voisines, mais présentant aux fortes concentrations des propriétés de fluorescence différentes (formation ou non d'excimères ou simple extinction).

L'étude envisagée impliquait le calcul des fonctions d'onde moléculaires des électrons π pour lequel nous avons employé la méthode du champ self-consistent de ROOTHAAN [60]. L'emploi direct des formules établies par ROOTHAAN est cependant difficile, car il exige l'évaluation de multiples intégrales à trois ou quatre centres. Aussi fait-on généralement appel à une série d'approximations qui, tout en ne modifiant pas notablement les résultats, rendent les calculs plus abordables.

Après un bref rappel des notions fondamentales du calcul des fonctions d'onde moléculaires, nous exposerons donc la forme que prennent les équations de ROOTHAAN dans ce formalisme puis nous indiquerons les méthodes que nous avons utilisées pour le calcul des divers termes que comportent ces équations. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous servirons des fonctions d'onde moléculaires obtenues pour calculer diverses grandeurs difficilement accessibles à l'expérience, à savoir l'affinité électronique, le mo-

ment de la première transition singulet et le moment dipolaire permanent.

1) GENERALITES

Rappelons que dans le cas des hydrocarbures entièrement conjugués, c'est-à-dire pour lesquels on peut écrire une formule à liaisons alternativement simples et doubles s'étendant sur toute la molécule, les électrons peuvent être séparés en deux classes : les électrons σ et π , dont les fonctions d'onde associées sont respectivement symétriques et antisymétriques par rapport au plan contenant l'axe de la liaison.

On est ainsi amené à considérer des orbitales σ et π, et l'on peut montrer que les premières excitations et ionisations intéressent essentiellement ces dernières. Par ailleurs, du point de vue spatial, les orbitales π s'étendent à toute la molécule et il est donc naturel de les traiter à part. D'une manière plus précise, l'hamiltonien correspondant à n électrons π aura la forme :

$$H_\pi = \sum_{i=1}^{n} H_c(i) + 1/2 \sum_{i,j=1}^{n} 1/r_{ij}$$

où H_c (hamiltonien de coeur) représente l'influence conjointe des noyaux et des électrons σ. Une telle écriture est largement justifiée : MOSER [61] a, en effet, pu montrer que le fait de tenir compte d'une manière explicite de l'interaction σ - π n'apporte que des modifications insignifiantes aux résultats des calculs.

Rappelons enfin que la théorie de la structure électronique des molécules présente de grandes analogies avec celle des atomes polyélectroniques. Cependant, les orbitales moléculaires Φ_j, par opposition aux orbitales atomiques χ_i, sont polycentriques puisqu'elles englobent plusieurs noyaux. Il est donc particulièrement commode de les approximer par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. On écrira alors :

$$\Phi_j = \sum_i c_{ij} \chi_i$$

relation qui est à la base de la méthode des orbitales atomiques ou méthode LCAO (linear combination of atomic orbitals).

2) METHODE DU CHAMP SELF-CONSISTENT APPLIQUEE AUX MOLECULES.

La méthode du champ self-consistent dérive directement de celle de HARTREE-FOCK d'emploi courant dans

l'étude des atomes. Diverses formulations en ont été proposées, notamment par LEFEBVRE [62], MC WEENY [63] et ROOTHAAN [60] ; au cours de ce travail nous avons employé celle de ce dernier auteur. La seule différence importante par rapport au cas des atomes réside dans l'utilisation de l'approximation "LCAO", les coefficients c_{ij} jouant ici le rôle des orbitales atomiques.

En ne considérant que la partie spatiale des spinorbitales moléculaires Φ_i , on peut écrire :

$$\Phi_i' = \sum_s c_{is}\, \chi_s$$

Les coefficients c_{is} sont solutions, dans la méthode du champ self-consistent, des équations de ROOTHAAN :

$$\sum_s F_{rs}\, c_{is} = \epsilon_i \sum_s S_{rs}\, c_{is} \qquad (6)$$

où $$F_{rs} = H_{rs} + \sum_t \sum_u P_{tu} \left\{ (rt \mid G \mid su) - 1/2 (rt \mid G \mid us) \right\}$$

avec $$H_{rs} = \int \chi_r(1) \left\{ -1/2\, \Delta + \sum_i U_i(1) \right\} \chi_s(1)\, d\tau_1 \qquad (7)$$

nt été propo-

3) et

ons employé

e importante

ilisation de

ouant ici le

spatiale des

:

ons, dans la

s de ROOTHAAN :

(6)

: | G | us)}

$d\tau_1$ (7)

$$(rt|G|su) = \iint \chi_r^*(1)\chi_t^*(2)\left\{1/r_{12}\right\}\chi_s(1)\chi_u(2)d\tau_1 d\tau_2$$

$$S_{rs} = \int \chi_r^* \chi_s \, d\tau \qquad (*)$$

$$P_{tu} = 2 \sum_i^{occ} c_{it}^* c_{iu}$$

Dans la relation (7), $U_i(1)$ représente le potentiel dû au ième noyau et l'expression qui y figure entre accolades représente donc l'opérateur hamiltonien pour un électron soumis au champ coulombien dû aux noyaux.

La résolution du système d'équations (6) présente de grandes analogies avec la recherche des valeurs propres d'une matrice. En effet, les valeurs de ϵ_i sont les racines de l'équation séculaire :

$$\left| \|F\| - \epsilon_i \|S\| \right| = 0$$

où $\|F\|$ et $\|S\|$ représentent les matrices formées par les termes F_{rs} et S_{rs}.

(*) La sommation sur l'indice i est étendue à toutes les orbitales moléculaires occupées.

Comme dans la méthode de HARTREE FOCK, il faut utiliser un procédé itératif, les éléments de la matrice F dépendant des coefficients c_i.

L'emploi de la méthode du champ self-consistent, sous cette forme, est cependant difficile. Aussi avons-nous, au cours de ce travail, utilisé un certain nombre d'approximations que nous exposerons dans le paragraphe suivant.

3) LES EQUATIONS DE ROOTHAAN DANS LES APPROXIMATIONS DE PARISER ET PARR ET DE GOEPPERT-MAYER ET SKLAR.

Nous appliquerons tout d'abord l'approximation de PARISER et PARR, qui consiste à négliger le recouvrement entre les orbitales atomiques en écrivant :

$$\int \chi_r^* \chi_s \, d\tau = \delta_{rs} \qquad (\delta_{rs} = \text{symbole de Kronecker})$$

Il en résulte :

$$S_{rs} = \delta_{rs} \tag{8}$$

Nous négligerons également toute intégrale dépendant des coordonnées de deux électrons (intégrale à

deux électrons) contenant un produit de la forme $\chi_r(1)\ \chi_s(1)$. Enfin nous nous placerons dans le cadre de "l'approximation π". En d'autres termes, nous considérerons les électrons comme évoluant dans un champ coulombien (ou potentiel de coeur) ayant comme origine à la fois les noyaux et les électrons σ. Le terme H_{rs} , tout en gardant la même forme que précédemment (relation 7), aura alors une signification différente, puisque U_i représente maintenant le potentiel du iéme atome dépouillé de ses électrons π. On a ainsi ramené le problème à la seule recherche des fonctions d'onde décrivant le mouvement des électrons π. Les équations de ROOTHAAN s'écriront donc :

$$F_{rr} = H_{rr} + 1/2\ P_{rr}\ (rr|G|rr) + \sum_{t(\neq r)} P_{tt}(rt|G|rt)$$

$$F_{rs} = H_{rs} - 1/2\ P_{rs}\ (rs|G|rs)$$

On explicite ensuite le terme H_{rr} suivant le schéma proposé par GOEPPERT-MAYER et SKLAR [64]. L'influence des atomes d'hydrogène est négligée et le potentiel de coeur U_i se réduit au champ coulombien émanant d'une distribution de charges égale à la différence entre celle de

l'atome neutre et celle d'une ou de deux orbitales atomiques 2pz (suivant que l'atome envisagé fournit un ou deux électrons π). On pourra donc écrire :

$$U_i = U_i^o - n_i^\pi \int \chi_i^2(2)\ e^2/r_{12}\, d\tau_2 \qquad (9)$$

où U_i^o représente le potentiel coulombien dû à l'atome neutre placé en i, n_i^π étant le nombre d'électrons introduits dans le système π de la molécule par l'atome i. Par ailleurs, on peut considérer qu'en première approximation la fonction d'onde χ_i décrit le mouvement d'un électron dans le champ U_i et on a donc l'équation aux valeurs propres suivante :

$$(-\ 1/2\ \Delta + U_i)\ \chi_i = W_i\ \chi_i$$

où W_i est une constante représentant l'énergie d'ionisation de l'atome i dans son état de valence.

En remplaçant U_i par l'expression (9) dans la relation donnant H_{rr} (relation 7 avec s = r) on a :

$$H_{rr} = \int \chi_r(1) \left\{ -1/2\ \Delta + \sum_{i(\neq r)} \left[U_i^o - n_i^\pi \int \chi_i^2(2) e^2/r_{12} d\tau_2 \right] + U_r \right\} \chi_r(1) d\tau_1$$

soit :

$$H_{rr} = W_r - \sum_{i(\neq r)} (U_i : rr) + n_i^\pi (ir|G|ir)$$

où $(U_i : rr)$ représente l'intégrale de pénétration définie par la relation :

$$(U_i : rr) = - \int U_i^o \chi_r(1)\chi_r(1)d\tau_1$$

La formulation définitive des éléments de la matrice F sera :

$$F_{rr} = W_r + 1/2 P_{rr}(rr|G|rr) + \sum_{t(\neq r)} \left\{ (P_{tt} - n_t^{\Pi})(rt|G|rt) - (U_t : rr) \right\}$$

$$F_{rs} = H_{rs} - 1/2\ P_{rs}\ (rs|G|rs)$$

En tenant compte de la relation (8), les équations de ROOTHAAN s'écriront en notation matricielle :

$$\| F \| \ \| c_i \| = \epsilon_i \| c_i \|$$

Le calcul des coefficients c_i et des constantes ϵ_i se ramène donc à la recherche des valeurs propres et des vecteurs propres de la matrice F.

4) EVALUATION DES INTEGRALES ET CHOIX DES PARAMETRES

a) Termes se rapportant à un électron

Les valeurs des constantes W_i - potentiel d'ionisation de l'atome i dans son état de valence - utilisées

dans ce travail étaient celles proposées par MULLIKEN [65] pour l'atome d'azote (-14,63 eV) et par SKINNER [66] pour l'atome d'oxygène privé de deux électrons π (-34,16 eV). En ce qui concerne l'atome de carbone, nous avons adopté une valeur plus faible (W_i = -9,5 eV) que celle indiquée par MULLIKEN (W_i = -11,22 eV). Ce choix a été dicté par la considération suivante. Les fonctions d'onde moléculaire ont été ajustées, pour des raisons que nous développerons plus loin, de manière à obtenir un accord satisfaisant entre les valeurs calculées et expérimentales du potentiel d'ionisation et de l'énergie de la première transition singulet. Or cet accord n'est réalisé qu'en adoptant la valeur de -9,5 eV pour la constante W_i du carbone ; celle-ci a donc été considérée ici comme un paramètre empirique.

Les intégrales de pénétration coulombienne (U_t : rr), pour lesquelles des expressions analytiques ont été données par PARR et CRAWFORD [67], n'ont une valeur appréciable que pour les atomes (t et r) immédiatement voisins. Divers travaux (notamment celui de KON [68]) ayant montré que l'influence de ces intégrales sur le résultat final des calculs est très faible, nous les avons négligées au cours de ce travail.

b) Intégrales à deux électrons

La valeur des intégrales à deux électrons à un centre :

$$(rr|G|rr) = \iint \bar{\chi}_r(1)\bar{\chi}_r(2) \quad 1/r_{12} \quad \chi_r(1)\ \chi_r(2)\ d\tau_1\ d\tau_2$$

peut être, d'après PARISER [69], assimilée à la différence entre l'énergie d'ionisation de l'atome neutre dans son état de valence et l'affinité électronique A :

$$(rr|G|rr) \simeq W_i - A$$

Les valeurs de ces intégrales, utilisées dans ce travail, étaient celles données par ORLOFF et SINANOGLU [70] dans une publication récente, à savoir :

carbone $(rr|G|rr) = 10,69$ eV

azote $(rr|G|rr) = 12,91$ eV

oxygène $(rr|G|rr) = 18,85$ eV

Notons que les deux premières diffèrent très peu des valeurs préconisées par PARISER et PARR [71] : 10,53 et 12,27 respectivement pour le carbone et l'azote.

Les intégrales à deux électrons à deux centres, $(rs|G|rs)$ ont été évaluées pour des distances interatomiques z_{rs} supérieures à 2,80 Å, à l'aide d'un modèle proposé par PARR [72]. Cet auteur assimile la distribution de charges correspondant au produit $\chi_r(1)\chi_r(1).e$ (e = charge de l'électron), à celle de deux sphères tangentes, non conductrices et uniformément chargées, de diamètre :

$$R_p[4,597/Z_p].10^{-8} \text{ cm}$$

où Z_p est la charge nucléaire effective de SLATER pour une orbitale atomique du type 2 p^{π}. La valeur de l'intégrale $(rs|G|rs)$ représente alors l'énergie de répulsion coulombienne de deux ensembles de telles sphères et se calcule à l'aide des lois de l'électrostatique classique. On a finalement :

$$(rs|G|rs) = 7,1975/z_{rs}\left[\left(1+\left\{\frac{R_p-R_s}{2z_{rs}}\right\}^2\right)^{1/2}+\left(1+\left\{\frac{R_r-R_s}{2z_{rs}}\right\}^2\right)^{-1/2}\right] \quad (10)$$

Les valeurs de Z_p, calculées en appliquant les règles énoncées par SLATER [73], étaient les suivantes :

carbone	$Z_p = 3,25$
azote	$Z_p = 3,90$
oxygène	$Z_p = 4,55$

Pour des distances interatomiques z_{rs} inférieures à 2,80 Å, on utilise une formule d'extrapolation :

$$(rs|G|rs) = 1/2\ [(rr|G|rr) + (ss|G|ss)] + az_{rs} + bz_{rs}^2$$

Les constantes a et b sont déterminées en faisant appel à des valeurs calculées à l'aide de l'équation (10).

Les formules résultantes sont les suivantes, les trois premières étant celles publiées par PARISER et PARR [71] :

C-C $(rs|G|rs) = 0,2157\ z_{rs}^2 - 2,625\ z_{rs} + 10,53$

N-N " $= 0,3636\ z_{rs}^2 - 3,634\ z_{rs} + 12,27$

C-N " $= 0,2875\ z_{rs}^2 - 3,123\ z_{rs} + 11,40$

C-O " $= 0,6105\ z_{rs}^2 - 5,226\ z_{rs} + 14,77$

N-O " $= 0,7075\ z_{rs}^2 - 5,879\ z_{rs} + 15,88$

O-O " $= 0,9878\ z_{rs}^2 - 7,716\ z_{rs} + 18,85$

Pour les termes H_{rs} se rapportant aux atomes de carbone, nous avons choisi une valeur commune de - 2,39 eV que PARR et PARISER ont préconisée après l'avoir éprouvée dans de nombreux calculs concernant des molécules aromatiques.

Enfin, les termes H_{rs} se rapportant à l'hétérocycle central ont été considérés comme des paramètres ajustables

permettant de réaliser le meilleur accord entre certaines données expérimentales et les valeurs calculées correspondantes. Nous avons opéré ainsi pour la raison suivante.

Les calculs théoriques concernant les excimères font essentiellement intervenir l'énergie d'ionisation, le moment de la première transition singulet, le moment dipolaire permanent et l'affinité électronique des molécules concernées. Ainsi que nous l'avons vu dans la partie expérimentale de ce travail, nous avons pu déterminer avec une bonne précision les deux premières quantités. Les deux dernières, par contre, étant difficilement mesurables, nous étions dans l'obligation de les calculer à partir des fonctions d'onde moléculaires. En ce qui concerne le moment dipolaire permanent, grandeur caractérisant l'état fondamental et décrite par un opérateur monoélectrique, les calculs même grossiers du type HUCKEL donnent généralement des résultats satisfaisants. Ceci n'est cependant plus le cas pour l'affinité électronique A, et pour diminuer l'incertitude sur cette grandeur, nous avons mis à profit la relation qui existe entre A, le potentiel d'ionisation I et l'énergie de la première transition singulet $\xi(S_1)$. On peut, en effet, montrer que :

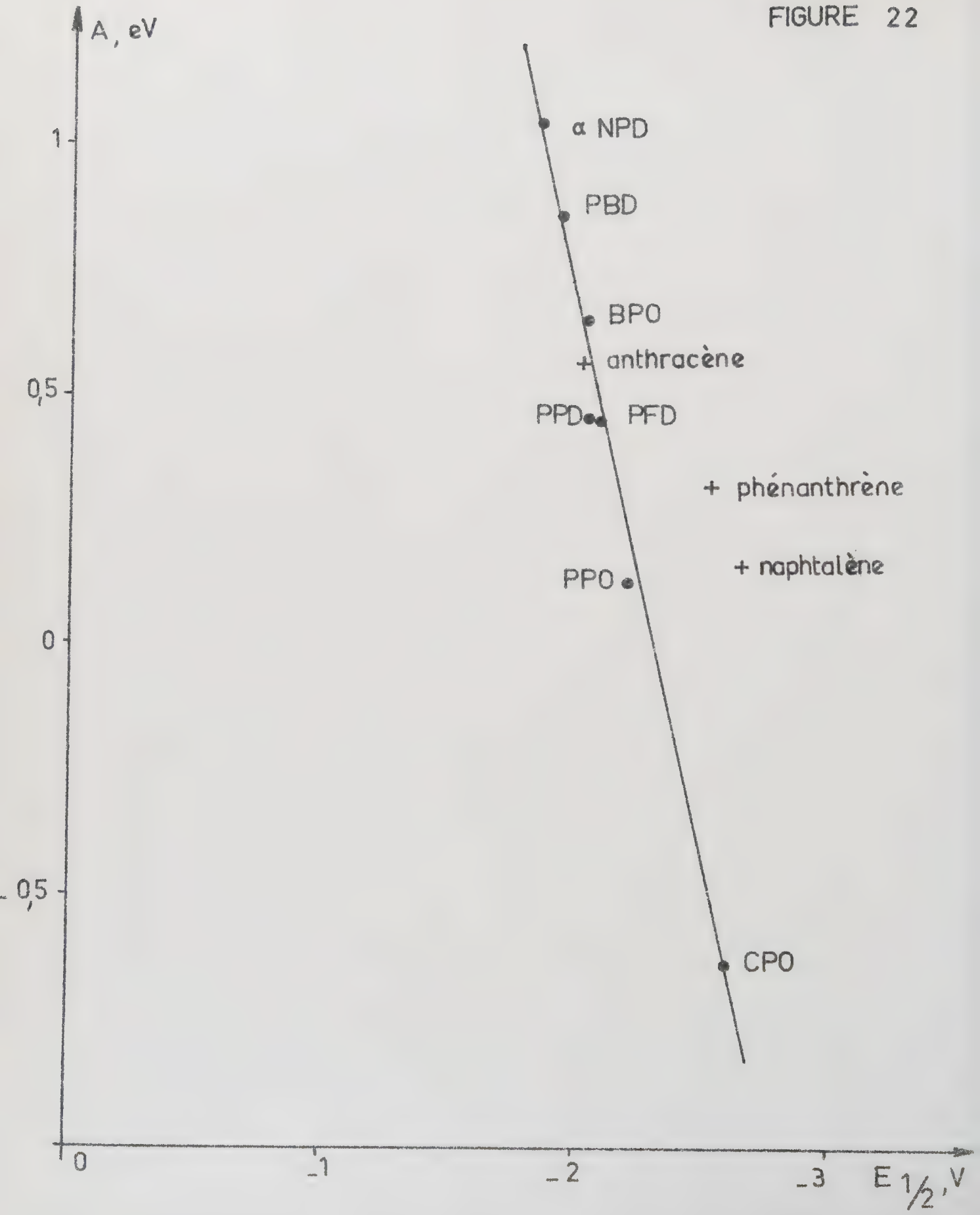
$$A = - \xi(S_1) + I - J_{ia} + 2 K_{ia}$$

où $$J_{ia} = \sum_r \sum_s c_{ir}^2 \, c_{as}^2 \, (rs|G|rs)$$

et $$K_{ia} = \sum_r \sum_s c_{ir} \, c_{ar} \, c_{is} \, c_{as} \, (rs|G|rs)$$

On voit qu'en choisissant des termes H_{rs} de manière à réaliser l'accord entre les valeurs calculées et expérimentales de I et $\xi(S_1)$, l'incertitude sur A se trouve réduite puisqu'elle ne provient plus que des termes J_{ia} et K_{ia}. De plus, on sait que les fonctions d'onde obtenues dans ces conditions donnent généralement de bons résultats lors du calcul de grandeurs énergétiques, ce qui est précisement le cas pour l'affinité électronique. Afin de nous assurer de la validité de ce procédé, nous avons comparé les affinités électroniques ainsi obtenues aux valeurs du potentiel de demi-onde de réduction $E_{1/2}$ des diverses substances en solution dans le dimethylformamide, mesurées par PLAZANET (74). La valeur de $E_{1/2}$ dépend non seulement de A, mais également de la variation d'énergie libre quand on passe d'une molécule solvatée à l'ion correspondant, également solvaté. Cette dernière quantité variant

FIGURE 22


A, eV
1
0,5
0
- 0,5
α NPD
PBD
BPO
+ anthracène
PPD
PFD
+ phénanthrène
+ naphtalène
PPO
CPO
0
-1
-2
-3
E 1/2, V

peu pour une série de substances homologues, $E_{1/2}$ doit être une fonction linéaire de A. L'examen de la figure 22, qui présente nos résultats, permet effectivement de constater l'existence d'une relation linéaire entre ces deux grandeurs. Nous avons également reporté, sur la même figure, les points correspondant à l'anthracène, au naphtalène et au phénanthrène, dont les affinités ont été données, dans une publication récente, par BECKER et CHEN [75] et dont les potentiels de réduction ont été déterminés au laboratoire par PLAZANET [74]. On constate que ces points se placent sensiblement sur la même droite que ceux correspondant aux dérivés oxazole et oxadiazole, ce qui montre que les affinités électroniques calculées doivent être correctes.

Ainsi que nous l'avons signalé plus haut, en posant dans le cas du carbone $W_i = -9,5$ eV, on peut trouver une série de valeurs acceptables (c'est-à-dire comprises entre -1 et -4 eV, voir tableau VIII) pour les termes H_{rs} utilisés comme paramètres ajustables.

5) CONFIGURATION SPATIALE

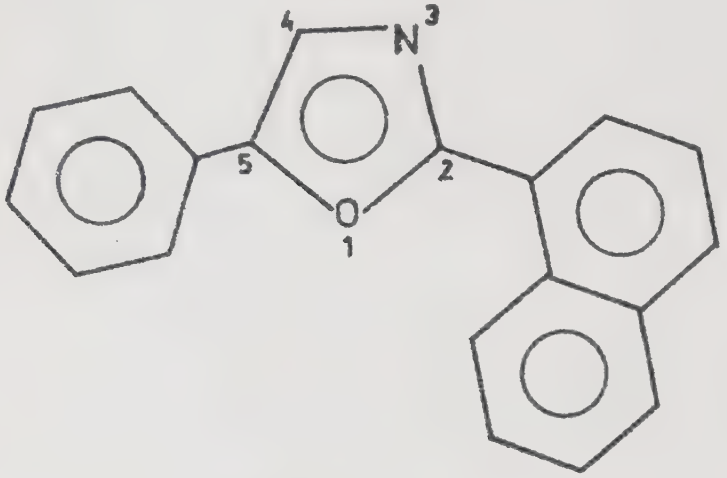
En l'absence de données expérimentales précises sur la distance interatomique, nous avons adopté pour celle-ci la valeur uniforme de 1,39 Å, c'est-à-dire celle

TABLEAU VIII

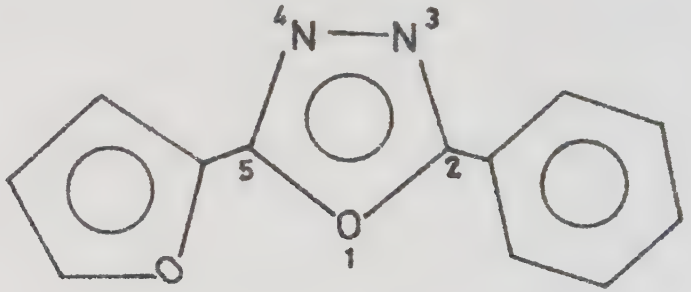
Solutés	H_{rs} (hétérocycle) (eV)				I (eV)		$g(S_1)$ (eV)			
	liaison C-C	liaison C-N	liaison C-O	liaison N-N	valeur expérimentale	valeur calculée	valeur expérimentale	valeur calculée	Affinité électronique(eV)	$E_{1/2}$ (vol
CPO	- 1,5	- 2,6	- 4		8,00	8,09	4,46	4,43	-0,635	-2,6
PPO	- 2,0	- 2,6	- 3		7,90	7,92	4,09	4,12	0,124	-2,2
BPO	- 2,4	- 1,5[a] - 2,6[b]	- 3		7,80	7,79	3,86	3,83	0,651	-2,0
α-NPO	- 2,0	- 2,6	- 3		7,80	7,76	3,75	3,92	0,628	
PPD		- 3,0	- 1	- 3	9,00	8,90	4,40	4,45	0,449	-2,0
PBD		- 1,0[a] - 4,0[c]	- 3	- 1	8,90	8,78	4,12	4,16	0,858	-1,9
α-NPD		- 1 [a] - 2,6[c]	- 3	- 1	8,50	8,47	3,80	3,84	1,044	-1,8
PFD		- 2	- 1	- 1	8,90	8,83	4,24	4,28	0,443	-2,1

[a] Liaison 2-3 [b] Liaison 3-4 [c] Liaison 4-5 (voir figure 23)

FIGURE 23



α NPO



PFD

correspondant à la liaison carbone-carbone des composés aromatiques. Par ailleurs, nous avons admis que tous les cycles étaient situés dans un même plan, chacun fournissant six électrons π (dans l'hétérocycle, l'atome d'oxygène fournit deux électrons π).

Dans le cas de substituants naphtyl et furyl, deux orientations, découlant l'une de l'autre par une symétrie par rapport à un plan perpendiculaire au plan de la molécule, peuvent être envisagées. Nous avons cependant constaté que les résultats des calculs ne sont que faiblement affectés par le choix de l'une ou l'autre disposition et par la suite, nous avons arbitrairement adopté la structure représentée sur la figure 23.

6) CALCUL DES MOMENTS DIPOLAIRES ET DES MOMENTS DE TRANSITION

Le moment dipolaire d'une molécule peut s'exprimer, si l'on néglige le mouvement des noyaux et si l'on choisit comme origine le barycentre des charges nucléaires, par la relation :

$$\mu = e \sum_i \int \Psi \, r_i \, \Psi \, d\tau$$

où r_i représente le rayon vecteur associé au ième électron et Ψ la fonction d'onde électronique décrivant l'état fondamental de la molécule. Dans les molécules aromatiques, on

peut dissocier les contributions dues aux électrons σ et π, et écrire :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_\sigma + \vec{\mu}_\pi$$

Le moment $\vec{\mu}_\sigma$ peut être estimé en effectuant l'addition vectorielle de moments associés aux différentes orbitales σ. Par ailleurs $\vec{\mu}_\pi$ est donné, dans le formalisme LCAO, par la relation :

$$\vec{\mu}_\pi = 2\ e \sum_i^{N_{occ}} \sum_s c_{is}^2 \int \bar{\chi}_s r\ \chi_s\ d\tau$$

soit $\vec{\mu}_\pi = 2\ e \sum_i^{N_{occ}} \sum_s c_{is}^2\ \vec{r}_s$

où $\vec{r}_s$ désigne le rayon ~~vecteur~~ du ième noyau et où la sommation $\sum_i^{N_{occ}}$ s'effectue sur le nombre d'orbitales occupées N_{occ}. Dans le cas d'une molécule excitée, le calcul du moment permanent $\pi(\vec{\mu}^*_\pi)$ s'effectue d'une manière analogue :

$$\vec{\mu}^*_\pi = 2\ e \sum_{i=1}^{(N_{occ}-1)} \sum_s c_{is}^2 \vec{r}_s + e \sum_s c_{N_{occ}}^2 \vec{r}_s + e \sum_s c_{(N_{occ}+1)s}^2 \vec{r}_s$$

Le calcul de $\vec{\mu}_\sigma$ a été effectué, par addition vectorielle

des moments associés aux différentes orbitales σ, en utilisant pour ceux-ci les valeurs proposées par ORGEL et al.[76] :

$$\overset{-}{C} - \overset{+}{H} = 0{,}40 \text{ debye}$$

$$\overset{-}{N} - \overset{+}{H} = 1{,}30$$

$$\overset{+}{C} - \overset{-}{N} = 0{,}45$$

$$\overset{+}{C} - \overset{-}{O} = 0{,}80$$

La direction et le module des vecteurs $\vec{\mu}_\sigma$, $\vec{\mu}_\pi$ et $\vec{\mu}^*_\pi$ pour les différents solutés étudiés sont indiqués dans le tableau IX.

On peut distinguer deux types de molécules :
- celles pour lesquelles le produit scalaire $\vec{\mu}_\pi \cdot \vec{\mu}^*_\pi$ est positif (CPO, PFD, α-NPD, PBD et PPD), auquel cas deux molécules - l'une à l'état fondamental, l'autre excitée - disposées parallèlement se repoussent ;
- celles pour lesquelles $\vec{\mu}_\pi \cdot \vec{\mu}^*_\pi$ a une valeur négative, ce qui conduit, dans les mêmes conditions, à un état attractif (PPO, α-NPO et BPO).

Nous verrons plus loin l'importance de ces formes dans le processus de formation d'excimères.

TABLEAU IX

Solutés	Moments dipolaires permanents (debye)					
	$\vec{\mu}_\sigma$		$\vec{\mu}_\pi$		$\vec{\mu}^*_\pi$	
	$\vec{\mu}_\sigma$	$\alpha^{(*)}$	$\vec{\mu}_\pi$	$\alpha^{(*)}$	$\vec{\mu}^*_\pi$	$\alpha^{(*)}$
CPO	0,49	198,8°	2,88	0°	4,16	73°
PPO	0,77	223°	2,73	24°	9,81	273°
BPO	0,77	223°	3,53	34°	14,0	271°
α-NPO	0,77	223°	3,05	29°	13,1	261°
PPD	0,16	0°	3,78	0°	2,57	0°
PBD	0,16	0°	6,49	18°	5,32	310°
α-NPD	0,16	0°	6,72	14°	7,82	283,9°
PFD	1,21	220,5°	6,49	352,5°	8,54	57°

(*) α désigne l'angle (orienté dans le sens trigonométrique) entre le moment dipolaire et un axe passant par l'atome d'oxygène et le centre de l'hétérocycle.

Une grandeur présentant une grande analogie formelle avec le moment dipolaire est le moment de transition, défini par la relation :

$$M = \sum_i \int \psi_1 \, r_i \, \psi_2 \, d\tau$$

où ψ_1 et ψ_2 sont des fonctions d'onde décrivant deux états d'une molécule. Cette grandeur intervient dans le calcul de la probabilité de transition radiative entre les deux états, ainsi que dans le calcul des forces dites de résonance qui s'exercent entre deux molécules dont l'une se trouve à l'état excité. Sa valeur, dans le formalisme LCAO et dans le cas de la première transition singulet, peut être calculée à l'aide de l'expression :

$$M = e \sqrt{2} \sum_s c_{N_{occ}} \, s \, c_{(N_{occ}+1)s} \, \vec{r}_s$$

On peut également déterminer M expérimentalement à partir de la relation [77] :

$$M^2 = 0{,}918 . 10^{-38} \frac{\left(\int \varepsilon \, d\bar{\nu} \right)^2}{\int \varepsilon \, \bar{\nu} \, d \, \bar{\nu}}$$

où ε désigne le coefficient d'extinction moléculaire, les intégrales étant étendues à la première bande d'absorption(*). Dans le cas des molécules considérées, l'accord entre théorie et expérience est satisfaisant, ainsi qu'il ressort de l'examen du tableau X où nous avons reporté les valeurs expériemntales (M_{obs}) et calculées ($M_{calc.}$) du moment de transition et celles du rapport M^2_{obs} / M^2_{calc} (**). La valeur de ce rapport interviendra dans le calcul de l'énergie de liaison des excimères.

7) SYMETRIE DES MOLECULES ETUDIEES ; APPLICATION DE LA THEORIE DES GROUPES.

Nous avons vu précédemment que dans l'approximation de BORN et OPPENHEIMER, on néglige le mouvement vibratoire des noyaux et l'on considère le mouvement des électrons comme s'effectuant dans le champ coulombien dû à l'ensemble des noyaux supposés immobiles. Cet ensemble

---

(*) Dans le cas de CPO et PPO la limite de la première bande d'absorption, indécise par suite de la présence de bandes masquées a été évaluée de manière à rendre satisfaisant l'accord entre les valeurs expérimentale et théorique de la durée de vie radiative τ_o.

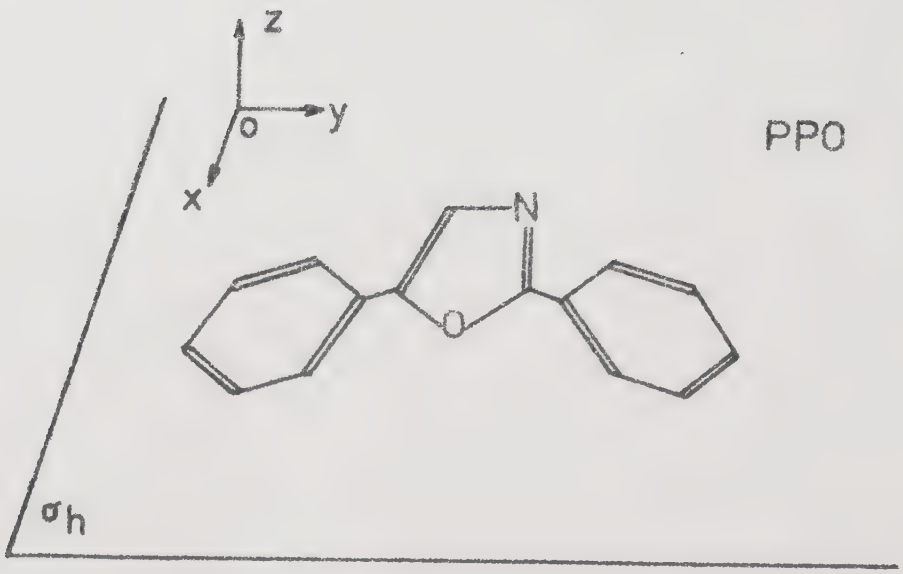
(**) Avec des méthodes moins élaborées du type HUCKEL, ce rapport est souvent inférieur à 0,2.

TABLEAU X

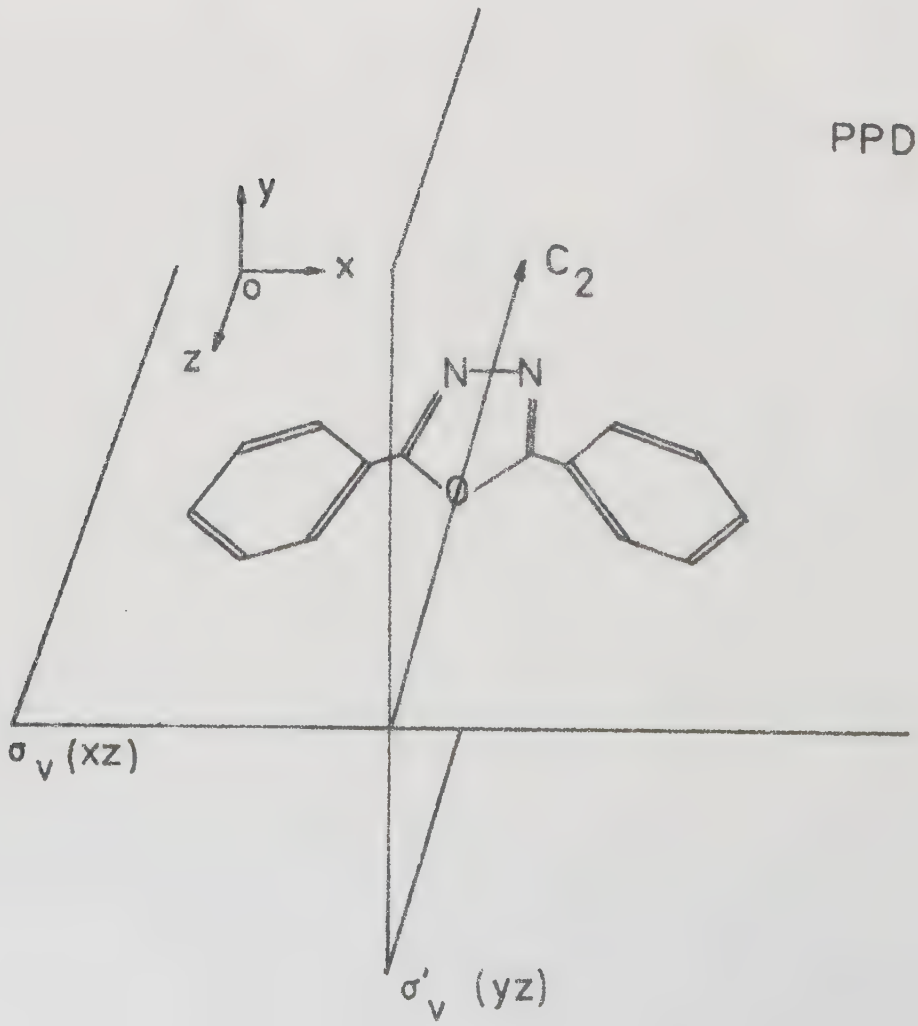
Solutés	$\vert\vec{M}_{obs}\vert .10^{17}$ (u.e.s.)	$\vec{M}_{calc}.10^{17}$ (ues)		M^2_{obs}/M^2_{calc}
		$\vert\vec{M}\vert_{calc}$	α(a)	
CPO	0,376	0,764	155,3°	0,244
PPO	0,620	0,845	89°	0,537
BPO	0,800	0,924	81,4°	0,752
αNPO	0,621	0,809	262,6°	0,590
PPD	0,648	0,815	90°	0,630
PBD	0,776	0,779	60,3°	0,980
αNPD	0,512	0,686	239°	0,558
PFD	0,617	0,670	359,7°	0,846

(a) La définition de l'angle α est donnée au bas du tableau IX.

FIGURE 24



PPO



PPD

possède généralement des propriétés de symétrie que l'on retrouve dans les fonctions d'onde électroniques et nucléaires et qui conduisent aux régles de sélection régissant les transitions entre états différents.

En ce qui concerne les molécules envisagées dans ce travail, les éléments de symétrie sont peu nombreux : un plan confondu avec celui de la molécule (et, dans le cas particulier de PPD, un plan perpendiculaire au précédent , et un axe d'ordre deux (figure 24)). Les groupes de symétrie sont donc (en notation de SCHOENFLIES) C_{2v} pour PPD et C_s dans le cas des autres molécules. Les deux premiers états excités appartiennent respectivement aux représentations B_1 et A_1 dans le cas de PPD et A' pour les autres molécules (voir figure 24). L'examen des tables des caractères des représentations irréductibles (tableau XI) permet de tirer quelques conclusions qualitatives quant aux transitions dipolaires électriques vers l'état fondamental : celles-ci sont toutes permises et les moments correspondants sont situés dans le plan de la molécule. Dans le cas de PPD, le moment est de plus, perpendiculaire ou parallèle à l'axe d'ordre deux, suivant qu'il s'agit de la transition $S_o \rightarrow S_1$ ou $S_o \rightarrow S_2$.

TABLEAU XI

Table des caractères des représentations irréductibles

Groupe C_s (CPO, PPO, BPO, α-NPO, PBD, α-NPD, PFD)

C_s	E	σ_h	
A'	1	1	x, y
A"	1	-1	z

Groupe C_{2v} (PPD)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	
B_1	1	-1	1	-1	x
B_2	1	-1	-1	1	y

C H A P I T R E V

FORCES DE LIAISON DES EXCIMERES

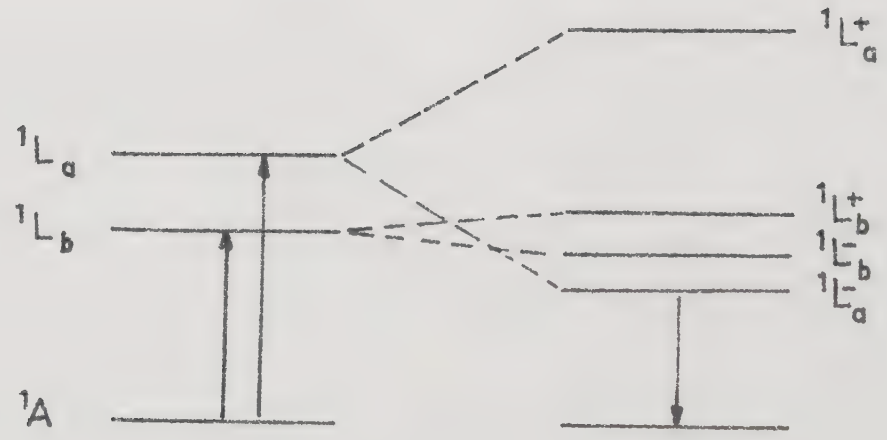
Dans ce chapitre, nous présenterons les divers modèles théoriques proposés pour rendre compte des forces de liaison des excimères, puis, après un examen des modifications à apporter lorsqu'on considère des molécules polaires, nous appliquerons le modèle le plus récent au cas des molécules étudiées.

1) MODELES THEORIQUES

Depuis la découverte de la formation d'excimères dans des solutions concentrées de pyrène en 1954, l'aspect théorique du problème a beaucoup évolué. Une première interprétation, due à FORSTER, faisant appel aux forces de résonance qui s'exercent entre deux molécules dont l'une se trouve à l'état excité. L'intensité F de ces forces est donnée par :

$$F = \alpha \frac{M^2}{R^3}$$

FIGURE 25



où M représente le moment de transition et R la distance séparant les deux molécules, α étant un facteur dépendant de l'orientation d'une molécule par rapport à l'autre. Elles avaient déjà permis de rendre compte de la formation, entre molécules de gaz atomique, de dimères excités, (état triplet de He_2)[78]. Il était donc naturel d'envisager une explication analogue dans le cas des solutions et pour les dérivés aromatiques, FÖRSTER a proposé le mécanisme suivant. Le premier état excité singulet serait un état ^1L_b(*) de faible force d'oscillateur et donc de vie moyenne relativement longue : la molécule excitée aurait ainsi une chance raisonnable de rencontrer une molécule non excitée au cours de son déplacement erratique (mouvement brownien) dans la solution. Par ailleurs, le deuxième niveau singulet ^1L_a , à force d'oscillateur très élevée, serait très proche et le dédoublement de ce niveau (dû à la résonance) conduirait à la formation d'un niveau $^1L_a^-$ (correspondant à un état excitonique moléculaire) à partir duquel se ferait l'émission de l'excimère. Ce mécanisme est représenté schématiquement sur la figure 25. Cette interprétation a été rapidement abandonnée, car on a pu trouver des molécules formant des excimères bien que leur premier état excité soit ^1L_a (et non ^1L_b). De plus, la corrélation prévue

(*) Les notations ^1L_b et ^1L_a sont celles qui résultent de l'application de la méthode de l'électron libre de PLATT aux dérivés aromatiques cata-condensés.

par la théorie, entre la force d'oscillateur de la bande ^1L_a et le décalage vers le rouge du spectre d'émission de l'excimère, n'est pas observée expérimentalement. Ceci est illustré, dans notre travail, par le cas de PPD et de PPO, qui ont des comportement différents (le premier ne donnant pas d'excimères, contrairement au second) bien que leurs spectres d'absorption soient pratiquement identiques.

Une autre interprétation, postulant la formation d'un complexe par transfert de charge, a été proposée par FERGUSSON [18]. Les deux molécules (A_1 et A_2) constituant un tel complexe étant ici identiques, il n'est plus possible de distinguer entre accepteur et donneur d'électrons, chacun des partenaires pouvant jouer l'un ou l'autre rôle avec une probabilité égale. On est donc amené à envisager, dans ce cas, un état résonant de transfert de charge ("charge resonance state") résultant d'une superposition des deux états suivants :

$$A_1^+ A_2^- \qquad \text{et} \qquad A_1^- A_2^+ \quad .$$

L'énergie W d'un tel état est, comme dans le cas d'un complexe par transfert de charge classique, donnée en première approximation par la relation :

$$W = I - A + C \qquad (11)$$

où I représente l'énergie d'ionisation, A l'affinité électronique et C l'énergie d'interaction coulombienne des deux ions.

Dans l'hypothèse où la formation d'excimères résulterait d'un tel processus, on devrait observer expérimentalement une corrélation entre la quantité I - A et la fréquence moyenne d'émission du dimère.

C'est effectivement ce que SLIFKIN [79] a pu constater dans de nombreux cas. Cependant cette interprétation n'est pas pleinement satisfaisante. En effet, lorsqu'on calcule l'énergie de ces états ioniques à l'aide de la relation (11) on s'aperçoit qu'il faudrait envisager une distance intermoléculaire inférieure à 2 Å - ce qui est impossible - pour rendre compte de l'énergie des photons émis par le dimère. Néanmoins, à la suite des travaux de SLIFKIN, il était devenu clair que de tels états devaient intervenir dans le processus de dimérisation. La théorie la plus récente - et que nous avons pu vérifier au cours de cette étude - fait appel à l'interaction configurationnelle entre les deux sortes d'états envisagés dans les théories précédentes, et à ce titre, constitue une synthèse de celles-ci. Proposée presque simultanément par KONIJNENBERG [19] et par MURREL et TANAKA [20], elle a, par

la suite, été développée par AZUMI [21] qui a fait notamment appel à la théorie des groupes.

Nous utiliserons ici le même formalisme que ce dernier auteur, en l'appliquant aux molécules étudiées au cours de ce travail pour lesquelles les opérations de symétrie appartiennent aux groupes C_s et C_{2v}.

Considérons deux molécules identiques, disposées parallèlement. En désignant par φ_A et φ_A^* respectivement les fonctions d'onde décrivant l'état fondamental et le premier état excité singulet et par φ_A^+ et φ_A^- celles correspondant aux états ionisés d'une molécule A, les états intervenant dans la formation d'un excimère sont décrits par les fonctions d'onde suivantes :

$$\Psi_A = \varphi_{A_1}^* \varphi_{A_2}$$

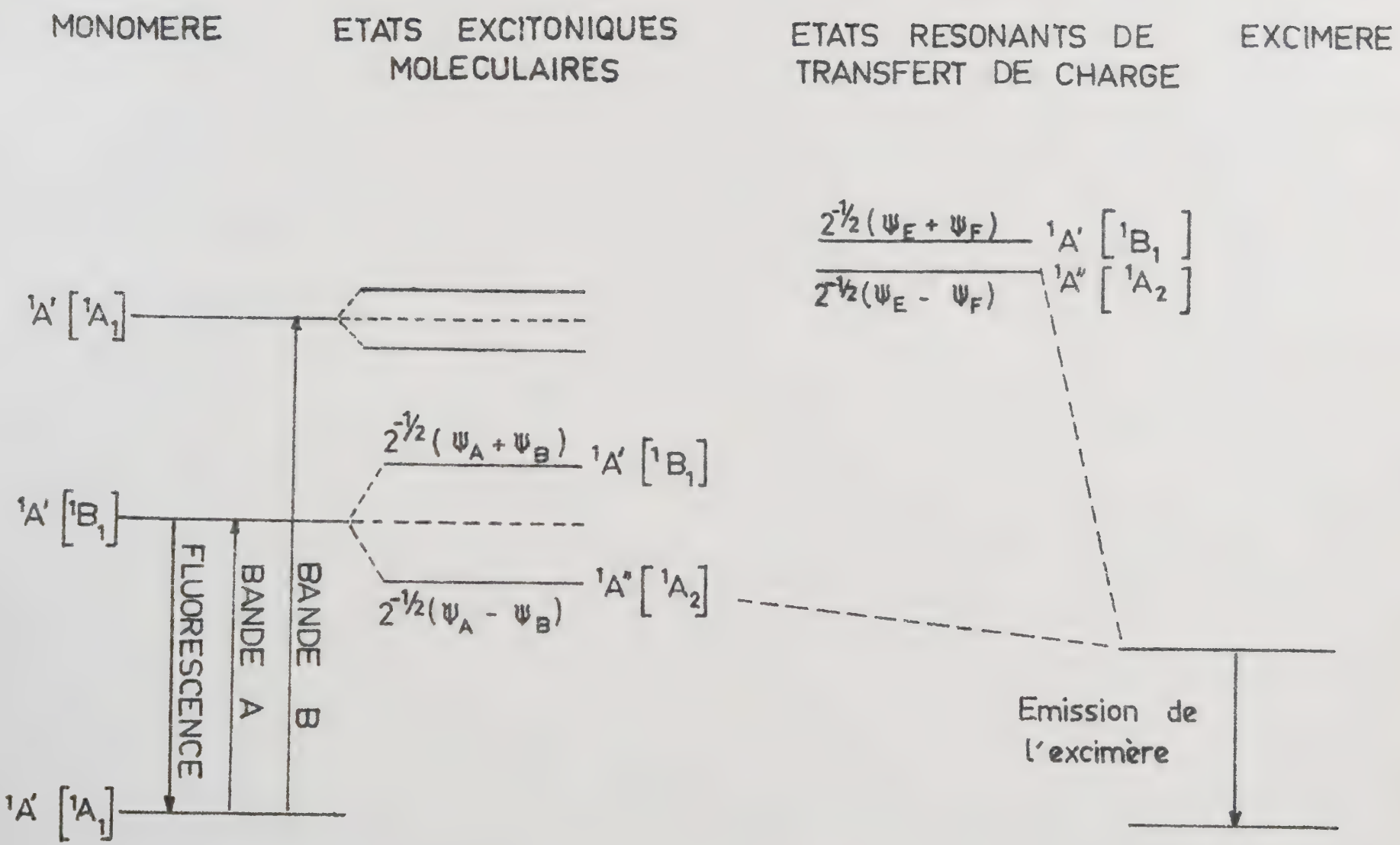
$$\Psi_B = \varphi_{A_1} \varphi_{A_2}^*$$

$$\Psi_E = \varphi_{A_1}^+ \varphi_{A_2}^-$$

$$\Psi_F = \varphi_{A_1}^- \varphi_{A_2}^+$$

Ces fonctions Ψ appartiennent à la représentation B_1 pour les molécules du groupe C_{2v} et A' dans le cas du groupe C_s ;

FIGURE 26


MONOMERE
ETATS EXCITONIQUES MOLECULAIRES
ETATS RESONANTS DE TRANSFERT DE CHARGE
EXCIMERE
$^1A'\ [^1A_1]$
$^1A'\ [^1B_1]$
$^1A'\ [^1A_1]$
$2^{-1/2}(\Psi_A + \Psi_B)$ $^1A'\ [^1B_1]$
$2^{-1/2}(\Psi_A - \Psi_B)$ $^1A''\ [^1A_2]$
FLUORESCENCE
BANDE A
BANDE B
$2^{-1/2}(\Psi_E + \Psi_F)$ $^1A'\ [^1B_1]$
$2^{-1/2}(\Psi_E - \Psi_F)$ $^1A''\ [^1A_2]$
Emission de l'excimère

cependant, elles ne constituent pas des bases pour des représentations irréductibles. On montre facilement, par contre, que de telles bases sont formées par les combinaisons linéaires suivantes, où les états excitoniques moléculaires et les états résonants de transfert de charge sont désignés respectivement par les symboles $|(exc)>$ et $|(CT)>$:

Groupe C_s	Groupe C_{2v}
$\|A''(exc)> = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A - \psi_B)$	$\|A_2(exc)> = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A - \psi_B)$
$\|A'(exc)> = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A + \psi_B)$	$\|B_1(exc)> = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A + \psi_B)$
$\|A''(CT)> = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_E - \psi_F)$	$\|A_2(CT)> = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_E - \psi_F)$
$\|A'(CT)> = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_E + \psi_F)$	$\|B_1(CT)> = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_E + \psi_F)$

Sur la figure 26, nous avons représenté, sous la forme d'un diagramme, la position relative des niveaux correspondant à ces divers états. A gauche figurent ceux appartenant au monomère : la présence, à courte distance, d'une deuxième molécule se traduit par un dédoublement des niveaux excités, qui donne naissance aux états excitoniques moléculaires. A droite, nous avons représenté les niveaux ioniques

dont l'énergie est généralement élevée.

L'interaction configurationnelle n'aura lieu que si les orbitales des deux molécules formant le dimère se recouvrent. De plus, elle ne concernera que des états de même symétrie. En effet, l'hamiltonien H correspondant à l'excimère étant invariant pour toutes les opérations de symétrie, il ressort de l'examen de la table des caractères (tableau XI) que seuls les éléments de matrice suivants auront une valeur non nulle :

$$< A'' \text{ (exc)} \mid H \mid A'' \text{ (CT)} >$$

$$< A' \text{ (exc)} \mid H \mid A' \text{ (CT)} >$$

$$< A_2 \text{ (exc)} \mid H \mid A_2 \text{ (CT)} >$$

$$< B_1 \text{ (exc)} \mid H \mid B_1 \text{ (CT)} >$$

En définitive, l'état d'excimère résulterait, ainsi qu'il apparaît sur la figure 26 de l'interaction configurationnelle entre les états $\mid A'' \text{ (exc)} >$ et $\mid A'' \text{ (CT)} >$ pour les molécules du groupe C_s , et entre les états $\mid A_2 \text{ (exc)} >$ et $\mid A_2 \text{ (CT)} >$ pour les molécules du groupe C_{2v}.

Dans chaque cas, les énergies (évaluées par rapport à celle E_o de l'état fondamental) s'obtiennent en résolvant une équation séculaire du type :

$$\begin{vmatrix} (H_{aa} - E_o) - E & (H_{ab} - E_o) - S_{ab}E \\ (H_{ab} - E_o) - S_{ab}E & (H_{bb} - E_o) - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (12)$$

où

$$H_{ab} = \langle (exc) \left| H \right| (CT) \rangle$$

$$S_{ab} = \langle (exc) \left| \right. (CT) \rangle$$

En utilisant des fonctions d'onde moléculaires du type HUCKEL, plusieurs auteurs (KONIJNENBERG [19], TANAKA [20] et AZUMI [21]) ont, de cette manière, calculé l'énergie du niveau d'excimère en fonction de la distance séparant les deux partenaires du dimère. Cependant, en raison de la complexité des calculs tenant compte de tous les électrons π, tous les travaux publiés à ce jour ont toujours porté sur des hydrocarbures possédant un centre de symétrie (et donc non polaires). Dans ce cas, en effet, on peut ne considérer, en première approximation, que deux orbitales dans chaque molécule - la dernière occupée et la première vide - ce qui permet de ramener le problème à

celui, relativement simple, de 4 électrons π. En postulant une distance intermoléculaire de 3 à 4 Å, les auteurs cités plus haut ont ainsi pu rendre compte d'une manière satisfaisante de l'énergie de l'émission des excimères formés par le pyrène, le naphtalène, le pérylène, l'anthracène et le benzène.

2) CAS DES MOLECULES POLAIRES

Toutes les molécules étudiées dans le présent travail possèdent un moment dipolaire permanent, dont la présence modifie l'énergie des états excitoniques moléculaires. Considérons, en effet deux molécules polaires (A_1 et A_2) disposées parallèlement et dont l'une se trouve dans son premier état excité. Ce système peut être décrit par la fonction d'onde :

$$\Psi_A = \varphi_{A_1} \varphi_{A_2}^*$$

où φ_{A_1} et $\varphi_{A_2}^*$ représentent les fonctions d'onde relatives à la molécule A_1 dans son état fondamental et à la molécule A_2 excitée. On peut également envisager la fonction d'onde :

$$\Psi_B = \varphi_{A_1}^* \varphi_{A_2}$$

qui décrit le système dans lequel la molécule A_1 est à l'état

excité. Il est évident que l'énergie correspondant aux deux états Ψ_A et Ψ_B est la même et l'on se trouve donc en présence d'un cas de dégénérescence. Celle-ci sera levée si les deux molécules interagissent et le système oscillera alors entre les deux états Ψ_A et Ψ_B (transfert de l'énergie par résonance). En traitant ce cas par la théorie de la perturbation et en se limitant aux termes du premier ordre, on montre que les fonctions d'onde décrivant le système sont :

$$\Psi^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{A_1} \varphi_{A_2}^* \pm \varphi_{A_1}^* \varphi_{A_2})$$

et les énergies correspondantes :

$$E^{\pm} = E_o + < \Psi^{\pm} | U | \Psi^{\pm} >$$

où U représente l'opérateur "perturbation". On remarque que le niveau E_o est dédoublé, le niveau résultant supérieur correspondant à une répulsion entre les deux molécules et le niveau inférieur à une attraction. C'est ce dernier qui intervient dans la formation d'excimères et que nous avons désigné plus haut par le symbole $| (exc) >$.

Pour des distances intermoléculaires R suffisamment grandes par rapport aux dimensions des molécules, l'opérateur "perturbation" U peut être développé en série par rapport à

1/R. En ne retenant que le premier terme (interaction dipôle-dipôle), on obtient :

$$U = \frac{-e^2}{R^3} \sum_{\mu} \sum_{\nu} (2z_\mu z_\nu - x_\mu x_\nu - y_\mu y_\nu)$$

où x_μ, y_μ et z_μ représentent les coordonnées cartésiennes du μ ième électron par rapport à un trièdre de référence. Si l'axe Oz est perpendiculaire aux plans des molécules, l'expression de U se simplifie :

$$U = \frac{e^2}{R^3} \sum_{\mu} \sum_{\nu} (x_\mu x_\nu + y_\mu y_\nu)$$

Nous pouvons maintenant calculer la variation de l'énergie due à l'interaction de résonance :

$$< \Psi^- | U | \Psi^- >$$

En remplaçant Ψ^- et U par leurs expressions, on a:

$$< \Psi^- | U | \Psi^- > = e^2/2R^3 \left\{ <(\varpi_{A_1} \varpi_{A_2}^* - \varpi_{A_1}^* \varpi_{A_2}) \right.$$

$$\left. \sum_{\mu} \sum_{\nu} (x_\mu x_\nu + y_\mu y_\nu) \right| (\varpi_{A_1} \varpi_{A_2}^* - \varpi_{A_1}^* \varpi_{A_2}) > \left. \right\}$$

En séparant les variables x_μ , y_μ et x_ν , y_ν et en tenant compte de l'orthonomarlité des fonctions d'onde du type ϖ, on obtient :

$$\langle \psi^- | U | \psi^- \rangle = e^2/R^3 \left\{ \langle \varphi_{A_1} | \sum_\mu x_\mu | \varphi_{A_1} \rangle \langle \varphi_{A_2^*} | \sum_\nu x_\nu | \varphi_{A_2^*} \rangle \right.$$

$$+ \langle \varphi_{A_1} | \sum_\mu y_\mu | \varphi_{A_1} \rangle \langle \varphi_{A_2^*} | \sum_\nu y_\nu | \varphi_{A_2^*} \rangle$$

$$- \langle \varphi_{A_1} | \sum_\mu x_\mu | \varphi_{A_1^*} \rangle \langle \varphi_{A_2} | \sum_\nu x_\nu | \varphi_{A_2^*} \rangle$$

$$\left. - \langle \varphi_{A_1} | \sum_\mu y_\mu | \varphi_{A_1^*} \rangle \langle \varphi_{A_2} | \sum_\nu y_\nu | \varphi_{A_2^*} \rangle \right\}$$

soit, en désignant par M le moment de transition et par $\vec{\mu}$ et $\vec{\mu^*}$ respectivement les moments dipolaires permanents de la molécule à l'état fondamental et à l'état excité :

$$\langle \psi^- | U | \psi^- \rangle = - \frac{e^2}{R^3} (M^2 - \vec{\mu} \cdot \vec{\mu^*})$$

L'énergie correspondant à l'état excitonique moléculaire dépendra donc dans une large mesure du produit scalaire $\vec{\mu}.\vec{\mu^*}$, dont la valeur est généralement bien supérieure à celle du carré du moment de transition (M^2).

3) EVALUATION DE L'ENERGIE DES ETATS $|(exc)>$ et $|(CT)>$

Les forces de liaison des excimères ayant pour origine, selon le modèle théorique actuellement admis, une interaction configurationnelle entre les états $|(exc)>$ et $|(CT)>$, l'énergie de liaison s'obtient en résolvant une équation seculaire (voir relation 12).

Dans le cas particulier des molécules polaires, une solution même approchée de ce problème est difficile à envisager. En effet il faut considérer l'ensemble des électrons π - l'approximation à quatre électrons π citée plus haut étant ici inappliquable - ce qui conduit à des expressions très compliquées (déterminant d'ordre 48 dans le cas de PBD, par exemple). Il nous a paru préférable de calculer d'une manière approximative les énergies correspondant aux états $|(exc)>$ et $|(CT)>$ en fonction de la séparation des molécules, et ceci en utilisant autant que possible des données fournies par l'expérience. L'importance de l'interaction configurationnelle étant inversement proportionnelle à l'écartement des deux niveaux qui interagissent, la seule connaissance des courbes donnant la valeur de $H_{aa} - E_o$ (énergie du niveau excitonique) et celle de $H_{bb}-E_o$ (énergie du niveau ionique) en fonction de la séparation intermoléculaire, nous permettra de tirer des conclusions intéressantes.

a) Calcul du terme $H_{aa} - E_o$

L'énergie correspondant à l'état excitonique moléculaire $H_{aa} - E_o$ est donnée, en première approximation, par l'expression :

$$H_{aa}-E_o = \xi(S_1)-(M^2-\mu.\mu^*)e^2/R^3 \qquad (13)$$

où $\xi(S_1)$ représente l'énergie d'excitation du premier niveau singulet.

Examinons tout d'abord le terme $(\vec{\mu}.\vec{\mu^*})\ e^2/R^3$, qui représente l'énergie d'interaction des moments permanents dans l'approximation dipôle-dipôle. Rappelons que $\vec{\mu}$ (de même que $\vec{\mu^*}$) peut être décomposé en une somme vectorielle d'un moment $\vec{\mu_\sigma}$ et d'un moment $\vec{\mu_\pi}$:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu_\sigma} + \vec{\mu_\pi}$$
$$\vec{\mu^*} = \vec{\mu_\sigma} + \vec{\mu_\pi^*}$$

En ce qui concerne le moment $\vec{\mu_\sigma}$, la formule approchée (13) est parfaitement valable, les électrons σ concernés appartenant au cycle central dont les dimensions sont rela-

tivement faibles par rapport à la distance intermoléculaire R. Ceci n'est plus le cas pour le moment $\vec{\mu}_\pi$, les orbitales π s'étendant sur toute la molécule. Pour des valeurs faibles de R($R < 10$ Å), il est préférable d'évaluer l'interaction des moments π en considérant l'interqction coulombienne des différentes charges Q_s , localisées sur les atomes composant la molécule et données par la relation :

$$Q_s = e(n_s^{\pi} - q_s)$$

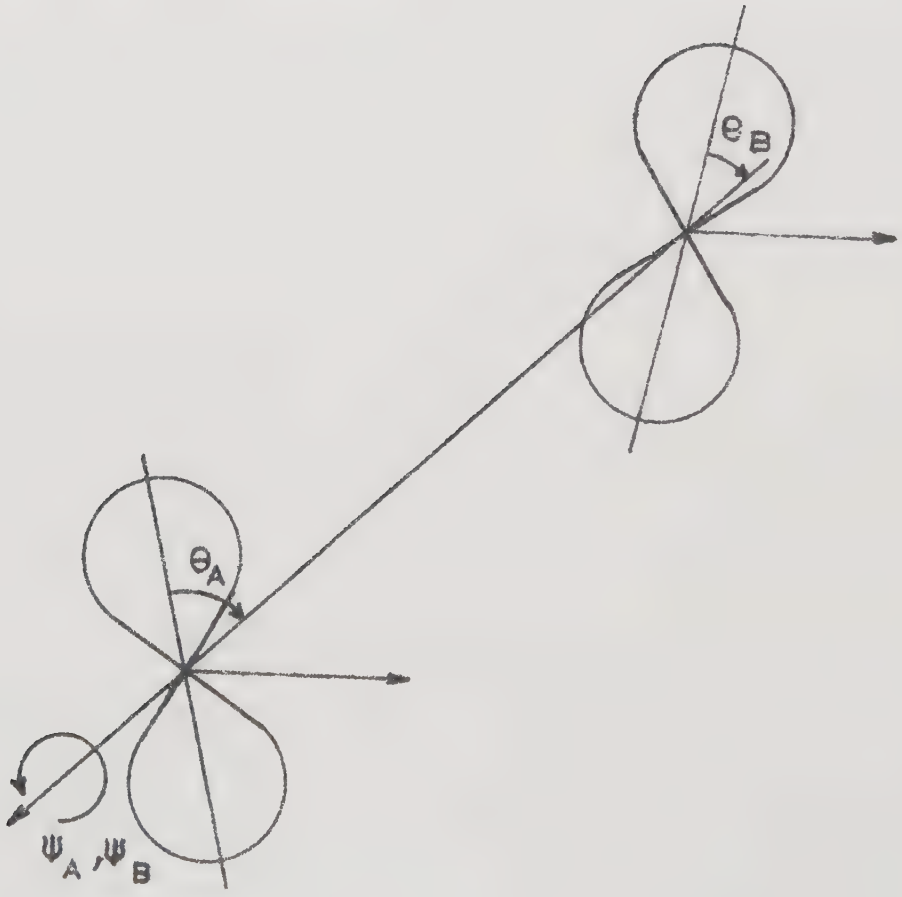
où n_s^{π} représente le nombre d'électrons π fournis par l'atome s et q_s la densité électronique définie par la relation :

$$q_s = \sum_i n_i c_{is}^2$$

n_i étant le nombre d'électrons occupant la ième orbitale.

Les mêmes remarques sont valables en ce qui concerne le terme M^2/R^3 : là encore l'approximation dipôle-dipôle est à rejeter. Les fonctions d'onde moléculaires étant connues, on peut cependant calculer l'énergie d'interaction d'une manière rigoureuse. En désignant respectivement par Ψ_1 , Φ_1 et Ψ_2 , Φ_2 la dernière orbitale occupée et la première inoccupée des deux molécules formant le dimère, on

FIGURE 27



montre facilement que cette énergie ΔE est donnée par l'expression :

$$\Delta E = 2 \int \psi_1(1)\psi_2(1)\ (e^2/r_{12})\rho_1(2)\theta_2(2)d\tau_1 d\tau_2$$

soit en utilisant le formalisme LCAO :

$$\Delta E = 2 \sum_{\mu\ \nu} c_{\mu 1}\ c_{\mu 2}\ c_{\nu 1}\ c_{\nu 2}\ (\mu\mu/\nu\nu)$$

où $(\mu\ \mu/\nu\ \nu)$ représente l'intégrale de répulsion coulombienne intermoléculaire. La valeur de l'intégrale a été calculée à l'aide d'une formule donnée par PARR [80] :

$$(\mu\mu|\nu\nu) \simeq e^2 \left\{ (R^{-1}+(4R^3)^{-1} \left[q_A(3\cos^2\rho_B - 1) + q_B(3\cos^2\rho_A - 1)\right] + 3 q_A q_B/16\ R^5) + \left[(1-5\cos^2\rho_A - 5\cos^2\rho_B - 15\cos^2\rho_A\cos\theta_B) + (\sin\theta_A \sin\theta_B \cos(\psi_A-\psi_B) - 4\cos\theta_A\cos\theta_B)^2 \right] \right\}$$

où $q_A = 24\ a_o^2/Z^2$

Z représentant la charge nucléaire effective, a_o le rayon de BOHR, ρ_A , ρ_B et ψ_A et ψ_B désignant les coordonnées polaires des axes des deux orbitales atomiques $2p\pi$ (A et B) considérées (voir figure 27).

L'énergie ΔE ainsi obtenue a été corrigée - comme le préconisent MURREL et TANAKA [20] - pour tenir compte du fait que la valeur calculée du moment de transition (M_{calc}) est généralement supérieure à celle déterminée expérimentalement (M_{obs}). Cette correction qui s'effectue en multipliant l'expression de ΔE par le facteur M^2_{obs}/M^2_{calc}, conduit à des énergies d'interaction correctes pour les grandes distances intermoléculaires.

b) Calcul du terme $H_{bb} - E_o$

L'énergie correspondant à l'état résonant de transfert de charge est donnée par la relation :

$$H_{bb} - E_o = I - A + C$$

où I représente l'énergie d'ionisation, A l'affinité électronique et C l'interaction coulombienne entre les deux ions formés à la suite du transfert d'un électron entre les deux molécules formant l'excimère. D'une manière plus précise, la quantité C peut être assimilée à l'attraction électrostatique entre une lacune de charge positive occupant la plus élevée des orbitales peuplées dans l'état fondamental et un électron dans l'orbitale immédiatement supérieure. En utilisant les notations définies dans le paragraphe précédent, on peut donc écrire :

$$C = - \int \psi_1^2 (1) (e^2/r_{12}) \psi_2^2 (2) d\tau_1 d\tau_2$$

soit, dans le cadre du formalisme LCAO :

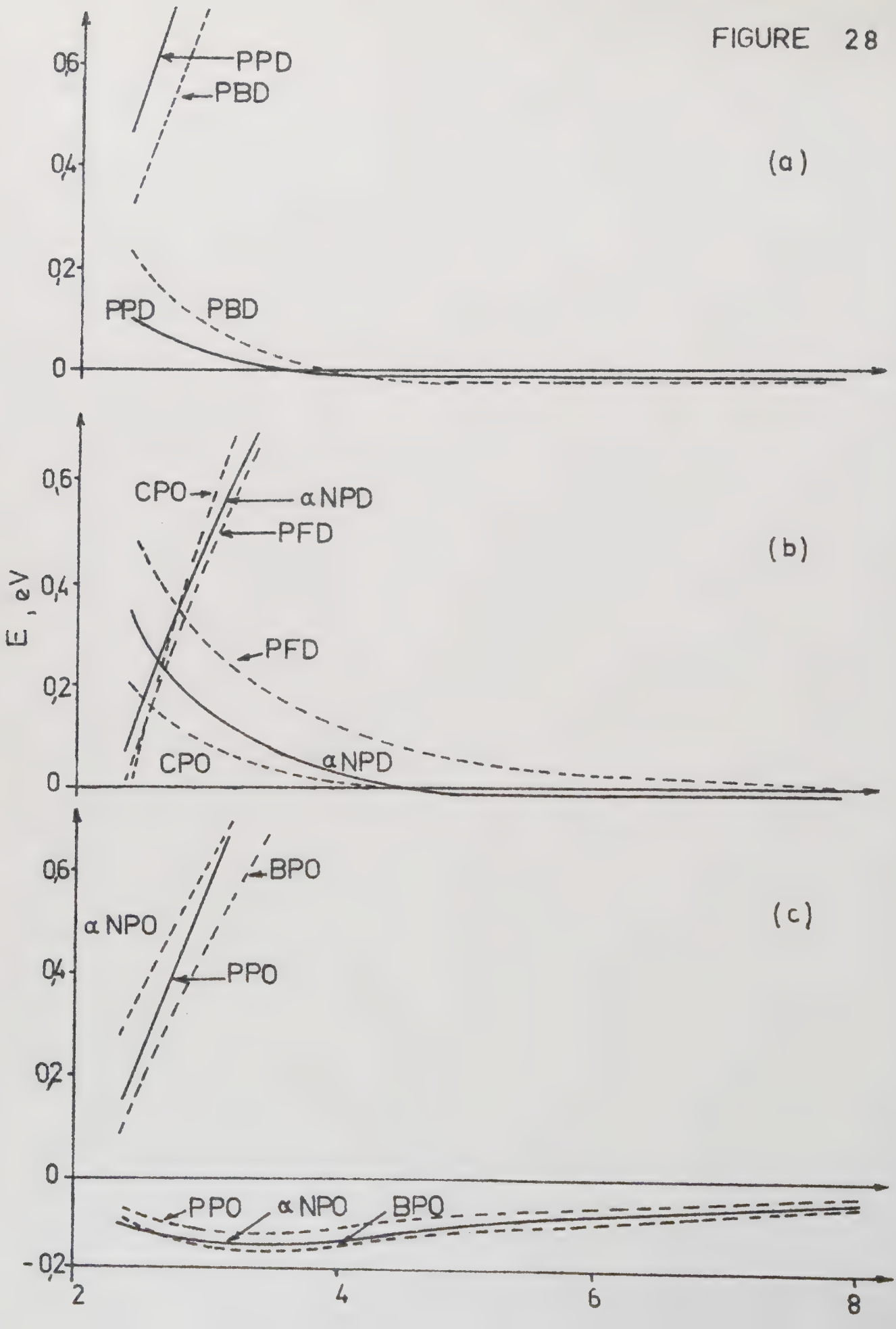
$$C = -\sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu 1}^2 \, c_{\nu 2}^2 \, (\mu\mu/\nu\nu) \, .$$

La quantité $(\mu\mu / \nu\nu)$ représente, ici encore, l'intégrale de répulsion coulombienne intermoléculaire que nous avons déjà rencontrée plus haut.

4) DISCUSSION

Avant de discuter les résultats il convient de remarquer que, dans tout ce qui précède, on n'a pas tenu compte du recouvrement des orbitales des deux molécules formant l'excimère. Or l'existence de ce recouvrement constitue précisément l'une des conditions nécessaires pour qu'il y ait interaction. Notre façon de procéder se trouve cependant justifiée par les travaux d'AZUMI [21]. Il ressort en effet, des calculs effectués par cet auteur que le fait de tenir compte du recouvrement ne modifie pas sensiblement l'allure générale des courbes représentant la variation des termes $H_{aa}-E_o$ et $H_{bb}-E_o$ en fonction de la dis-

FIGURE 28


0,6
0,4
0,2
0
PPD
PBD
PPD
PBD
(a)
E , eV
CPO
αNPD
PFD
PFD
CPO
αNPD
(b)
αNPO
BPO
PPO
PPO
αNPO
BPO
(c)
-0,2
2
4
6
8

tance R séparant les deux molécules. La seule différence marquante consiste en un abaissement (de 0,2 eV environ) de la courbe se rapportant à $H_{bb} - E_o$.

Cette objection étant écartée, nous pouvons examiner les résultats de nos calculs rassemblés dans les tableaux XII et XIII. Nous y avons porté les valeurs des expressions $H_{aa}-E_o$ et $H_{bb}-E_o$ ainsi que celles des quantités $\vec{\mu}_\sigma \cdot \vec{\mu}_\sigma$, $\vec{\mu}_\pi \cdot \vec{\mu}^*_\pi$, M^2 et C, pour des distances intermoléculaires comprises entre 2,4 et 7 Å. On constate tout d'abord la faible valeur du produit scalaire $\vec{\mu}_\sigma \cdot \vec{\mu}_\sigma$, l'interaction des moments permanents σ ne jouant qu'un rôle négligeable. Par ailleurs, on remarque que pour des séparations intermoléculaires inférieures à quatre angströms, la valeur du produit scalaire $\vec{\mu}_\pi \cdot \vec{\mu}^*_\pi$ est souvent supérieure à celle du carré du moment de transition M^2. L'énergie du niveau excitonique moléculaire dépend donc dans une large mesure de l'interaction des moments dipolaires permanents π.

L'examen de la figure 28 qui représente les courbes $(H_{aa}-E_o) = f(R)$ et $(H_{bb}-E_o) = f(R)$ (normalisées par rapport à la première énergie d'excitation singulet) permet de classer les molécules en trois groupes, les critères étant

TABLEAU XII

R (Å)	Etat excitonique moléculaire				Etat résonant de transfert de charge		Solutés
	$\vec{\mu}_\sigma \cdot \vec{\mu}_\sigma$	$\vec{\mu}_\pi \cdot \vec{\mu}_\pi^*$	$\lvert M \rvert^2/R^3$	$H_{aa}-E_o$	$-C$	$H_{bb}-E_o$	
2,4	0,02	0,13	0,21	4,05	3,53	4,25	PPO
3	0,01	0,05	0,15	4,00	3,14	4,64	
4	0,00	0,00	0,10	4,00	2,65	5,13	
5	0,00	-0,003	0,07	4,02	2,28	5,50	
6	0,00	-0,005	0,05	4,04	2,00	5,78	
7	0,00	-0,005	0,03	4,05	1,78	6,00	
2,4	0,01	0,33	0,13	4,66	4,18	4,45	CPO
3	0,00	0,18	0,09	4,55	3,64	4,99	
4	0,00	0,07	0,05	4,48	2,98	5,65	
5	0,00	0,03	0,03	4,48	2,51	6,12	
6	0,00	0,02	0,02	4,45	2,16	6,47	
7	0,00	0,01	0,01	4,45	1,90	6,73	
2,4	0,02	0,16	0,26	3,79	3,19	3,96	BPO
3	0,01	0,05	0,19	3,74	2,87	4,28	
4	0,00	0,00	0,13	3,74	2,45	4,70	
5	0,00	-0,01	0,09	3,76	2,14	5,01	
6	0,00	-0,01	0,06	3,78	1,89	5,26	
7	0,00	-0,01	0,05	3,80	1,69	5,46	
2,4	0,02	0,08	0,19	3,68	3,14	4,03	αNPO
3	0,01	0,01	0,14	3,64	2,85	4,32	
4	0,00	-0,02	0,09	3,64	2,45	4,72	
5	0,00	-0,02	0,06	3,66	2,15	5,02	
6	0,00	-0,02	0,04	3,69	1,91	5,26	
7	0,00	-0,01	0,03	3,70	1,71	5,46	

Les énergies sont exprimées en électron-volt.

TABLEAU XIII

R (Å)	Etat excitonique moléculaire				Etat résonant de transfert de charge		Solutés
	$\vec{\mu}_\sigma \cdot \vec{\mu}_\sigma^*$	$\vec{\mu}_\pi \cdot \vec{\mu}_\pi^*$	$\lvert M \rvert^2 / R^3$	$H_{aa} - E_o$	$-C$	$H_{bb} - E_o$	
2,4	0,001	0,29	0,20	4,49	3,66	4,89	PPD
3	0,00	0,17	0,14	4,42	3,24	5,31	
4	0,00	0,08	0,09	4,39	2,72	5,83	
5	0,00	0,04	0,07	4,38	2,33	6,22	
6	0,00	0,03	0,05	4,38	2,03	6,52	
7	0,00	0,02	0,03	4,39	1,80	6,75	
2,4	0,001	0,59	0,34	4,36	3,59	4,45	PBD
3	0,00	0,33	0,24	4,21	3,18	4,86	
4	0,00	0,15	0,15	4,12	2,66	5,36	
5	0,00	0,08	0,10	4,10	2,29	5,75	
6	0,00	0,04	0,07	4,09	2,00	6,04	
7	0,00	0,03	0,05	4,09	1,77	6,27	
2,4	0,001	0,58	0,23	4,15	3,57	3,89	αNPD
3	0,00	0,31	0,16	3,95	3,18	4,28	
4	0,00	0,12	0,09	3,83	2,68	4,78	
5	0,00	0,06	0,06	3,79	2,31	5,15	
6	0,00	0,04	0,04	3,79	2,02	5,44	
7	0,00	0,01	0,03	3,79	1,79	5,67	
2,4	0,06	0,64	0,20	4,74	3,64	4,82	PFD
3	0,03	0,39	0,14	4,52	3,23	5,23	
4	0,01	0,20	0,09	4,36	2,70	5,76	
5	0,00	0,11	0,06	4,30	2,32	6,14	
6	0,00	0,07	0,04	4,27	2,03	6,43	
7	0,00	0,04	0,03	4,25	1,79	6,67	

Les énergies sont exprimées en électron-volt.

la position relative des niveaux susceptibles d'interagir et les caractéristiques de la courbe $(H_{aa}-E_o) = f(R)$.

Dans un premier groupe, on peut ranger les molécules pour lesquelles le produit scalaire $\vec{\mu}.\vec{\mu}^*_\pi$ est positif (ce qui correspond à une répulsion) et dont les niveaux $|(CT)>$ et $|(exc)>$ sont distants l'un de l'autre (figure 28a). L'interaction configurationnelle, qui en première approximation est inversement proportionnelle à l'éloignement des niveaux, sera alors peu importante et l'état résultant (de plus faible énergie) sera indiscutablement répulsif. On trouve ici les substances qui ne donnent pas lieu à la formation d'excimères, à savoir PBD et PPD.

Un deuxième groupe comprend les molécules pour lesquelles le produits scalaire $(\vec{\mu}.\vec{\mu}^*)$ est également positif, mais dont les niveaux excitoniques et ioniques sont proches et se coupent pour une valeur de R voisine de 2,8 Å (figure 28b). L'interaction configurationnelle est alors très importante et se traduit par la formation d'un puits de potentiel - donc d'un état attractif - pour des distances intermoléculaires de l'ordre de 3 Å. Remarquons que ce puits est bordé par une barrière de potentiel ce qui entraîne l'existence d'une énergie d'activation - autre

que celle due à la diffusion - pour le phénomène de formation de l'excimère. Les substances représentatives de ce groupe sont α-NPD, PFD et CPO, dont les propriétés de luminescence dépendent de la concentration, soit par l'intermédiaire d'une formation d'excimères (α-NPD et PFD), soit par un simple effet d'extinction (CPO).

Le dernier cas de CPO est d'ailleurs intéressant à considérer. Au vu des courbes de la figure 28b on serait tenté de conclure à la formation d'excimères à très faible énergie de liaison. L'effet d'extinction que nous avons observé, s'expliquerait alors par une rapide désexcitation non radiative des dimères formés. Un tel mécanisme serait d'ailleurs en accord avec la théorie de KAUTSKY, qui attribue l'extinction de la luminescence à la formation de polymères non fluorescents [53]. Il convient cependant de noter que la molécule de CPO n'est pas rigoureusement plane, car le cycle saturé cyclohexyl se présente soit sous la forme "chaise" soit sous la forme "bateau", et peut, par ailleurs, tourner librement autour de sa liaison avec le noyau oxazole. Une telle structure, génératrice d'empêchements stériques, rend la dimérisation assez problématique. Il est donc difficile de tirer des conclusions définitives quant au mécanisme de l'extinction de la fluorescence de CPO.

Il nous reste à examiner le cas du troisième groupe de molécules, pour lesquelles le produit scalaire $\vec{\mu}.\vec{\mu}^*$ est négatif (pour R > 4 Å), c'est-à-dire pour lesquelles l'orientation du moment dipolaire permanent $\vec{\mu}_\pi$ subit une rétroversion à la suite de l'excitation. L'état excitonique moléculaire est ici un état attractif (voir figure 28 c), et ce caractère sera accentué par l'interaction de configuration qui provoque un abaissement encore plus prononcé du niveau $|(exc)>$. Ceci est le cas pour PPO, α-NPO et BPO, qui tous donnent lieu à la formation d'excimères.

Un dernier résultat reste encore à discuter. L'étude expérimentale relative à l'effet de la température (chapitre III) nous avait amenés à conclure à l'existence, pour α-NPD et PPO notamment, d'une énergie d'activation pour la formation d'excimères autre que celle due à la diffusion. Ce phénomène résulte de la présence d'une barriere de potentiel bordant le puits correspondant à l'excimère (voir figure 20). Pour α-NPD, l'examen de la figure 28b, permet effectivement de comprendre l'origine de cette barrière, l'énergie correspondant à l'état excitonique augmentant lorsque la distance intermoléculaire diminue.

Dans le cas de PPO, par contre, la décroissance du terme $H_{aa}-E_o$ avec R (figure 28c) ne permet pas d'envisager une telle explication. Cette dernière constatation n'est cependant pas nécessairement l'indice d'un défaut de la théorie, car les courbes de la figure 28 se rapportent exclusivement à une disposition parallèle des deux molécules formant le dimère. Or cette orientation n'est probablement réalisée que dans le stade ultime du processus de formation de l'excimère. Seule une étude plus approfondie, actuellement en cours, pourra contribuer à élucider ce problème.

Les résultats expérimentaux sont donc interprétés de manière complète par cette analyse théorique, de laquelle il ressort notamment que, pour les molécules étudiées, l'interaction des moments dipolaires ne permet pas, à elle seule, de rendre compte des phénomènes observés. Ceux-ci se trouvent, par contre, entièrement expliqués si l'on considère également la position relative des niveaux $|(exc)>$ et $|(CT)>$. Le modèle théorique fondé sur l'interaction de configuration se trouve donc ici vérifié puisqu'il permet de comprendre pourquoi le processus de dimérisation des molécules excitées n'a pas lieu avec des solutés tels que PPD et PBD, alors qu'il se manifeste avec des composés de structure très voisine (PFD, α-NPD).

C O N C L U S I O N

Le présent travail est consacré à l'étude de la formation d'excimères dans les scintillateurs liquides. Huit solutés appartenant aux séries oxazole et oxadiazole ont été plus particulièrement examinés.

Dans une première partie, diverses grandeurs moléculaires telles que les énergies d'ionisation et d'excitation, les durées moyennes d'émission de fluorescence ont été déterminées. Par ailleurs l'étude des propriétés spectrales nous a permis de préciser la structure des première bandes d'absorption dans le proche ultra-violet, en décelant, notamment, la présence de bandes cachées dans le cas de deux molécules (PPO et CPO).

Dans une deuxième étape, nous avons étudié la fluorescence des solutions concentrées. En analysant les spectres d'émission et le déclin de l'intensité lumineuse, nous avons pu mettre en évidence la présence d'excimères dans le cas de cinq solutés (PPO, α-NPO, BPO, α-NPD et PFD). La luminescence de deux substances (PBD et PPD), par contre, s'est révélée comme étant absolument indépendante de la concentration. Enfin dans un dernier cas (CPO), nous avons constaté une forte extinction de la fluores-

cence pour des teneurs croissantes en soluté, sans émission due à des dimères.

D'une manière générale, les principales caractéristiques (rendement quantique, énergie de liaison, effet de la température) des excimères étudiés au cours de ce travail sont comparables à celles trouvées par d'autres auteurs pour le pyrène, le benzanthracène et le naphtalène. Nous avons cependant observé quelques différences, dont les plus importantes sont les suivantes :

- le rendement quantique de l'excimère croît avec la température, dans un certain domaine. Cet effet, qui n'avait pas encore été mis en évidence, peut s'expliquer par une amplification du mouvement réciproque des deux molécules formant le dimère. Des travaux théoriques ont, en effet, montré que le moment de transition - et par conséquent, la probabilité de désexcitation radiative - était très sensible à un changement d'orientation d'une des molécules par rapport à l'autre.

- contrairement à ce qui a été observé avec le pyrène, il existe une énergie d'activation pour le processus de formation de l'excimère. Il est possible que la nature polaire des molécules étudiées soit responsable de ce phénomène, dont nous n'avons pu, dans l'état actuel des travaux, donner une interprétation satisfaisante.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons essayé de vérifier, en utilisant les données expérimentales obtenues précédemment, le modèle théorique selon lequel l'état d'excimère résulterait d'une interaction configurationnelle entre un état excitonique moléculaire ($|(exc)>$)n dans lequel l'énergie d'excitation se trouve délocalisée sur l'ensemble des deux molécules formant le dimère, et un état résonant de transfert de charge ($|(CT)>$) dans lequel un électron est échangé entre les deux partenaires.

Dans ce but, nous avons tout d'abord calculé les fonctions d'onde moléculaires, en appliquant la méthode du champ self-consistent de ROOTHAAN dans le formalisme découlamt de l'emploi des approximations de GOEPPERT-MAYER et SKLAR et de PARISER et PARR. Les parametres intervenant dans cette méthode ont été choisis de manière à obtenir un accord satisfaisant entre les valeurs calculées et expérimentales des énergies d'excitation et d'ionisation.

La validité de ce procédé s'est trouvée confirmée par le fait que les affinités électroniques auxquelles il conduit, sont en très bon accord avec les résultats de mesures polarographiques.

Nous avons ensuite déterminé, en tenant compte de la nature polaire des molécules étudiées, l'énergie correspondant

aux états excitoniques moléculaires et résonants de transfert de charge, en fonction de la distance séparant les deux molécules disposées parallèlement. L'importance de l'interaction configurationnelle étant inversement proportionnelle au décalage des niveaux considérés, il était possible à partir de ces résultats d'obtenir des renseignements intéressants (*).

Cette étude nous a permis de montrer que la position relative des deux niveaux susceptibles d'interagir était en grande partie déterminée par la valeur du produit scalaire $(\vec{\mu}_\pi \cdot \vec{\mu}^*_\pi)$ des moments dipolaires permanents respectivement à l'état fondamental $(\vec{\mu}_\pi)$ et à l'état excité $(\vec{\mu}^*_\pi)$.

D'une manière générale, pour les molécules considérées dans ce travail, on peut distinguer les trois cas suivants :

- le produit scalaire $\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^*$ est positif (et par conséquent le niveau $|(exc)>$ correspond à une répulsion des deux molécules), et le niveau $|(CT)>$ est distant. Dans ces conditions l'interaction configurationnelle est faible et l'état d'excimère résultant est de nature répulsive. Il en est ainsi pour les deux molécules (PPD et PBD) dont la fluorescence ne dépend pas de la concentration.

(*) Un calcul rigoureux des courbes donnant l'énergie potentielle en fonction de la distance intermoléculaire était ici pratiquement exclu, car la présence de moments dipolaires permanents oblige à considérer tous les électrons π, ce qui mène à des calculs d'une très grande complexité.

- le produit scalaire $\vec{\mu}.\vec{\mu}^*$ est positif, mais le niveau |(CT) > est proche du niveau |(exc) > , il existe une intersection pour des distances intermoléculaires comprises entre deux et trois angströms. L'interaction configurationnelle est alors importante et conduit à un état attractif. C'est le cas des substances PFD, α-NPD et CPO pour lesquelles on observe soit la formation d'excimères, soit une extinction de la fluorescence aux fortes concentrations.

- le produit scalaire $\vec{\mu}.\vec{\mu}^*$ est négatif et par conséquent l'état |(exc) > correspond à une attraction entre les deux molécules. L'interaction configurationnelle ne fait ici qu'accentuer cet effet. Les molécules PPO, BPO et α-NPO qui, toutes donnent lieu à la formation d'excimères, podsèdent de telles propriétés.

Dans l'ensemble, l'accord entre théorie et expérience peut donc être qualifié de satisfaisant. La validité du modèle théorique fondé sur l'interaction de configuration semble donc certaine, puisque, comme nous avons pu le montrer ici pour la première fois, ce dernier permet d'expliquer les différences de comportement de molécules dont les structures chimiques et les propriétés optiques sont, par ailleurs, très voisines.

B I B L I O G R A P H I E

(1) Th. FORSTER, K. KASPER, Z. Elektrochem., 1955,59,976.

(2) G. SCHEIBE, Angew.Chem., 1936,49,563.

(3) B. STEVENS, Nature, 1961,192,725.

(4) T.V. IVANOVA, G.A. MOKEEVA, B. Ya. SVESHNIKOV, Optics i spectrosc., 1962,12,325.

(5) E. DOLLER, Th. FORSTER, Z. Phys.Chem., 1962,31,274.

(6) J.B. BIRKS, D.J. DYSON, T.A. KING, Proc.Roy.Soc. A,1964,277, 270.

(7) Th. FORSTER, Pure Appl.Chem., 1962,4,121.

(8) J.B. ALADEKOMO, J.B. BIRKS, Proc.Roy.Soc. A,1965,284,551.

(9) R.L. BARNES, J.B. BIRKS, Proc.Roy.Soc. A,1966,291,570.

(10) J.B. BIRKS, C.L. BRAGA, M.D. LUMB, Proc.Roy.Soc. A,1965, 283,83.

(11) J.B. BIRKS, L.G. CHRISTOPHOROU, Proc.Roy.Soc. A, 1963,274, 552.

(12) J.B. BIRKS, L.G. CHRISTOPHOROU, Proc.Roy.Soc. A, 1964,277, 571.

(13) J.B. BIRKS, D.J. DYSON, I.H. MUNRO, Proc.Roy.Soc. A,1963, 275,575.

(14) J.B. BIRKS, A.A. KAZZAZ, T.A. KING, Proc.Roy.Soc.A,1966, 291,556.

(15) J.B. BIRKS, F.A. KING, Proc.Roy.Soc. A,1956,291,244.

(16) J.B. BIRKS, M.D. LUMB, I.H. MUNRO, Proc.Roy.Soc. A,1964, 280,289.

(17) G.J. HOIJTINK, Z. Elektrochem., 1960,64,156.

(18) J. FERGUSON, J.Chem.Phys., 1958,28,765.

(19) E. KONIJNENBERG, Thèse, Amsterdam, 1963.

(20) J.N. MURRELL, J. J. TANAKA, Mol.Phys., 1964,7,363.

(21) T. AZUMI, A.D. ARMSTRONG, S.P. Mc GLYNN, J.Chem.Phys., 1964,41,3839.

(22) T.AZUMI, H. AZUMI, Bull.Chem.Soc. Japan, 1967,40,279.

(23) T.AZUMI, S.P. Mc GLYNN, J.Chem.Phys., 1964,41,3131.

(24) T.AZUMI, S.P. Mc GLYNN, J.Chem.Phys., 1965,42,1675.

(25) S.P. Mc GLYNN, A.T. ARMSTRONG, T. AZUMI dans SINANOGLU, Modern Quantum Chemistry, Academic Press, 1965, P. 203.

(26) F.J. SMITH, A.T. ARMSTRONG, S.P. Mc GLYNN, J.Chem.Phys., 1966,44,442.

(27) R. VOLTZ, Thèse, Strasbourg, 1965.

(28) I.B. BERLMAN, J.Chem.Phys., 1961,34,1083.

(29) J. YGUERABIDE, M. BURTON, J.Chem.Phys., 1962,37,1757.

(30) R. MEIER, I. FLETSCHINGER, Angew.Chem., 1956,68,373.

(31) G. PFEFFER, Thèse, Strasbourg, 1965.

(32) G. PFEFFER, H. LAMI, G. LAUSTRIAT, A. COCHE, C.R.Acad. Sciences, 1963,257,434.

(33) G. PFEFFER, H. LAMI, G. LAUSTRIAT, A. COCHE, Compte Rendu Colloque International d'Electronique Nucléaire, Paris, 1963, P. 93.

(34) G. PFEFFER, H. LAMI, G. LAUSTRIAT, A. COCHE, Nucl.Instr. Meth., 1963,25,74.

(35) Z. BAY, Phys.Rev., 1950,77,419.

(36) G. WEBER, J.Opt.Soc.Am., 1956,46,962.

(37) W.H. MELHUISH, J.Phys.Chem., 1961,65,229.

(38) H.P. SEIDEL, Thèse, T.H. Stuttgart, 1963.

(39) R. FOSTER, Nature, Lond., 1959, A 83,1253.

(40) R.S. MULLIKEN, J.Am.Chem.Soc., 1952,74,811.

(41) D.G. OTT, F.N. HAYES, E. HINSBURY, V.N. KERR, J.Am.Chem. Soc., 1957,79,5448.

(42) J. SAUER, R. HUISGEN, H.J. STURM, Tetrahedron, 1960,11,241.

(43) A.T. BALABAN, I. BALLY, P.T. FRANGOPOL, M. BACESCU, E. CIORANESCU, L. BIRLADEANU, Tetrahedron, 1963,19,169.

(44) E. CIORANESCU, L. BIRLADEANU, P.T. FRANGOPOL, A.T. BALABAN, Revue de Chimie, Acad. R.P.R., 1962,7.

(45) P.T. FRANGOPOL, A.T. BALABAN, L. BIRLADEANU, E. CIORANESCU, Tetrahedron, 1961,16,59.

(46) J.B. BIRKS, D.J. DIXON, Proc.Roy.Soc. A, 1963,275,135.

(47) A. EINSTEIN, Physik. Z., 1917,18,121.

(48) T. FÖRSTER, Fluoreszenz Organischer Verbindung, Vandenhoeck et Ruprecht, Göttingen, 1951.

(49) S.J. STRICKLER, R.A. BERG, J.Chem.Phys., 1962,37,814.

(50) S. VAVILOV, Z.f.Phys., 1925,31,750.

(51) F. PERRIN, C.R.Acad.Sci., 1924,178,1978.

(52) W.L. LEVSHIN, Z.f.Phys., 1927,43,230.

(53) H. KAUTSKY, A. HIRSCH, W. FLESCH, Ber.dtsch. Chem. Ges., 1935,68,152.

(54) E. RABINOWITCH, L.F. EPSTEIN, J.Am.Chem.Soc., 1941,63,69.

(55) J. GRESSET, Thèse 3ème cycle, Strasbourg, 1966.

(56) E.J. BOWEN, Trans. Faraday Soc., 1954,50,97.

(57) M.v. SMOLUCHOWSKI, Z. Phys.Chem., 1917,92,129.

(58) J. FRENKEL, Kinetic Theory of Liquids, Dover, New York, 1955, P. 193.

(59) E. DOLLER, Th. FÖRSTER, Z. Phys.Chem., 1962,34,132.

(60) C.C.J. ROOTHAAN, Revs. Modern Phys., 1951,23,69.

(61) C. LOSER, Trans. Faraday Soc., 1953,49,1239.

(62) R. LEFEBVRE, C.R. Acad. Sciences, 1955,240,1094.

(63) R. Mc. WEENY, Proc.Roy.Soc. A, 1956,235,496.

(64) M. GOEPPERT-MAYER, A.L. SKLAR, J.Chem.Phys., 1938,6,645.

(65) R.S. MULLIKEN, J.Chem.Phys., 1934,2,782.

(66) H.A. SKINNER, H.O. PRITCHARD, Trans. Faraday Soc., 1953,49,1254.

(67) R.G. PARR, D.L. CRAWFORD, J.Chem.Phys., 1948,16,1049.

(68) H. KON, Bull.Chem.Soc.Jap., 1955,28,279.

(69) R. PARISER, J.Chem.Phys., 1953,21,568.

(70) M.M. ORLOFF, O. SINANOGLU, J.Chem.Phys., 1965,43,49.

(71) R. PARISER, R.G. PARR, J.Chem.Phys., 1953,21,767.

(72) R.G. PARR, J.Chem.Phys., 1952,20,1499.

(73) C.A. COULSON, Valence, Oxford, At the Clarendon Press, 1952, P. 40.

(74) V. PLAZANET, Thèse 3ème cycle, Strasbourg, 1967.

(75) R.S. BECKER, E. CHEN, J.Chem.Phys., 1966,45,2403.

(76) L.E. ORGEL, T.L. COTTRELL, W. DICK, L.E. SUTTON, Trans. Faraday Soc., 1951,47,113.

(77) J.M. MURRELL, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, Methuen, London, p. 9.

(78) G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand, New York, 1950, p. 404.

(79) M.A. SLIFKIN, Nature, 1963,200,766.

(80) R.G. PARR, J.Chem.Phys., 1950,33,1184.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES 6

1) Purification des produits et préparation des solutions 8

2) Dispositifs expérimentaux 11

a) Détermination des constantes de temps 11

b) Détermination des spectres d'absorption et de fluorescence 16

c) Polarimètre 17

3) Méthodes expérimentales 19

a) Détermination des rendements quantiques de fluorescence 19

b) Détermination des potentiels d'ionisation 20

CHAPITRE II - ETUDES DES PROPRIETES SPECTRALES DES SOLUTIONS 23

1) Solutions diluées 24

a) Spectres d'absorption et d'émission 24

b) Durée de vie radiative 27

2) Solutions concentrées 36

a) Spectres d'absorption 37

b) Spectres de fluorescence 38

c) Constantes de temps de déclin de la fluorescence 41

CHAPITRE III - INTERPRETATION CINETIQUE DES RESULTATS ET DETERMINATION DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES 43

1) Evaluation des constantes de vitesse et variation de celles-ci en fonction de la température 46

2) Rendement quantique de l'excimère 52

3) Energies de liaison 54

CHAPITRE IV - CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE MOLECULAIRES 57

1) Généralités 59

2) Méthode du champ self-consistent appliquée aux molécules 60

3) Les équations de Roothaan dans les approximations de Pariser et Parr et de Goeppert-Mayer et Sklar 63

4) Evaluation des intégrales et choix des parametres 66

a) Termes se rapportant à un électron 66

b) Intégrales à deux électrons 68

5) Configuration spatiale 73

6) Calcul des moments dipolaires et des moments de transition 74

7) Symétrie des molécules étudiées ; application de la théorie des groupes 80

CHAPITRE V - FORCES DE LIAISON DES EXCIMERES 84

1) Modèles théoriques 84

2) Cas des molécules polaires 92

3) Evaluation de l'énergie des états $|(exc)>$ et $|(CT)>$ 96

a) Calcul du terme $H_{aa} - E_o$ 97

b) Calcul du terme $H_{bb} - E_o$ 100

4) Discussion 101

CONCLUSION 109

BIBLIOGRAPHIE 114

Propositions données par la Faculté

ou, éventuellement,seconde Thèse :

"L'EFFET JOSEPHSON"

STRASBOURG, le 11 mars 1968

Le Président du Jury,

S. NIKITINE

VU et permis d'imprimer

STRASBOURG, le 11 mars 1968

Le Doyen,

J.H. VIVIEN